

SÉRIE A, N° 1214

N° D'ORDRE :

2082

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Francis PERRIN

1^{re} THÈSE. — LA FLUORESCENCE DES SOLUTIONS. — INDUCTION
MOLÉCULAIRE. — POLARISATION ET DURÉE
D'ÉMISSION. — PHOTOCIMIE.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le **20 JUIL** juillet 1929 devant la Commission d'examen.

M^{me} CURIE..... *Président.*

MM. G. URBAIN..... }
A. COTTON..... } *Examineurs.*

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1929



Digitized by the Internet Archive
in 2026

SÉRIE A, N° 1214

N° D'ORDRE :

2082

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Francis PERRIN

1^{re} THÈSE. — LA FLUORESCENCE DES SOLUTIONS. — INDUCTION
MOLÉCULAIRE. — POLARISATION ET DURÉE
D'ÉMISSION. — PHOTOCHEMIE.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

20 JUIL

Soutenues le juillet 1929 devant la Commission d'examen.

M ^{me} CURIE.....	<i>Président.</i>
MM. G. URBAIN.....	} <i>Examineurs</i>
A. COTTON.....	

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1929

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

Doyen..... G. MAURAIN, *Professeur*, Physique du globe.

Doyens honoraires.. P. APPELL, M. MOLLIARD.

Profess. honoraires.. { A. JOANNIS. A. LEDUC.
H. LE CHATELIER. R. DONGIER.
H. LEBESGUE. E. HEROUARD.
A. FERNBACH.

Professeurs { ÉMILE PICARD..... Analyse supér. et algèbre supérieure.
G. KOENIGS..... Mécanique physique et expérimentale.
E. GOURSAT..... Calcul différentiel et calcul intégral.
P. JANET..... Electrotechnique générale.
F. WALLERANT... Minéralogie.
P. PAINLEVÉ..... Mécanique anal. et mécanique céleste.
GABRIEL BERTRAND Chimie biologique.
M^{me} P. CURIE..... Physique générale et radioactivité.
M. CAULLERY..... Zoologie (Evolution des êtres organisés)
G. URBAIN..... Chimie générale.
ÉMILE BOREL..... Calcul des probabilités et phys. mathém.
L. MARCHIS..... Aviation.
JEAN PERRIN..... Chimie physique.
RÉMY PERRIER... Zoologie (Enseignement P. C. N.).
H. ABRAHAM..... Physique.
M. MOLLIARD..... Physiologie végétale.
E. CARTAN..... Géométrie supérieure.
L. LAPICQUE..... Physiologie générale.
E. VESSIOT..... Théorie des fonct. et th. des transf.
A. COTTON..... Physique générale.
J. DRACH..... Application de l'analyse à la géométrie.
CHARLES FABRY... Physique.
CHARLES PEREZ... Zoologie.
LÉON BERTRAND... Géolog. structurale et géolog. appliquée.
R. LESPIEAU..... Théories chimiques.
E. RABAUD..... Biologie expérimentale.
P. PORTIER..... Physiologie comparée.
E. BLAISE..... Chimie organique.
P.-A. DANGEARD.. Botanique.
P. MONTEL..... Mécanique rationnelle.
P. WINTREBERT.. Anatomie et histologie comparées.
O. DUBOSQ..... Biologie maritime.
G. JULIA..... Mathématiques générales.
A. MAILHE..... Etude des combustibles.
L. LUTAUD..... Géogr. physique et géol. dynamique.
EUGÈNE BLOCH... Physique théorique et phys. céleste.
HENRI VILLAT... Mécanique des fluides et applications.
CH. JACOB..... Géologie.
P. PASCAL..... Chimie minérale.
LÉON BRILLOUIN.. Théories physiques.
V. AUGER..... Chimie appliquée.
N..... Astronomie.



E. PÉCHARD.... Chimie (Ens. P. C. N.).	L. JOLEAUD..... Paléontologie.
M. GUICHARD... Chimie minérale.	M. JAVILLIER... Chimie biologique.
A. GUILLET.... Physique.	A. DUFOUR..... Physique (P.C.N.).
C. MAUGUIN... Minéralogie.	F. PICARD..... Zoologie (Evolution des êtres organisés).
L. BLARINGHEM Botanique.	
A. MICHEL-LÉVY Pétrographie.	ROBERT-LÉVY... Zoologie.
A. DEREIMS.... Géologie.	L. DUNOYER..... Optique appliquée.
A. DENJOY..... Calcul diff. et int.	A. GUILLIERMOND Botanique (P.C.N.).
H. BENARD..... Physique (P.C.N.).	A. DEBIERNE.... Radioactivité.
E. DARMOIS.... Physique.	M. FRECHET..... Calcul des probabilités et phys. mathém.
G. BRUHAT.... Physique.	
H. MOUTON.... Chimie physique.	

Secrétaire..... A. PACAUD

A mon père

JEAN PERRIN

En témoignage de ma profonde reconnaissance

A MA MÈRE

A MA FEMME



LA FLUORESCENCE DES SOLUTIONS

INDUCTION MOLÉCULAIRE. — POLARISATION ET DURÉE D'ÉMISSION. — PHOTOCIMIE

Par FRANCIS PERRIN

CHAPITRE PREMIER

Définition expérimentale de la fluorescence.

§ 1. — L'éclairement de certains milieux matériels provoque parfois, en dehors des réflexions ou diffusions dues aux surfaces de discontinuité et aux défauts d'homogénéité, une émission secondaire de lumière, ou *photoluminescence*. Ce phénomène est toujours sélectif ; pour un milieu donné, seules certaines radiations lumineuses excitent la luminescence, tandis que d'autres sont complètement inactives.

On appelle en général *fluorescences* les photoluminescences qui cessent pratiquement aussitôt que cesse l'excitation lumineuse, et *phosphorescences* celles qui durent un temps observable après la fin d'un éclairement. Nous aurons à modifier ces définitions, que nous adopterons seulement de façon provisoire, en prenant comme exemples typiques de ces phénomènes, la fluorescence verte d'une solution alcaline étendue de fluorescéine, éclairée par de la lumière bleue, et la phosphorescence, après éclairement par la même lumière, du sulfure de zinc calciné avec une trace de sulfure de cuivre.

Des fluorescences intenses s'observent dans des milieux

très divers, gazeux, liquides ou solides, toujours associées à la présence de certaines substances qui absorbent la lumière excitatrice. L'émission est interne, indépendante des surfaces et de toute structure physique ; le milieu fluorescent peut être tout à fait homogène à l'échelle des longueurs d'onde qui interviennent, et cependant, si la substance active est assez diluée pour ne pas absorber trop rapidement la lumière excitatrice, l'émission secondaire se produit tout le long du parcours intérieur du faisceau incident.

L'intensité d'une lumière de fluorescence est, toutes choses égales d'ailleurs, proportionnelle à l'intensité de la lumière excitatrice (loi de Knoblauch) ⁽¹⁾. Mais tandis que dans un phénomène de diffusion l'énergie lumineuse soustraite au faisceau incident se retrouve intégralement dans la lumière diffusée, en général dans une fluorescence une partie seulement de l'énergie absorbée est réémise sous forme de lumière, la différence se transformant en chaleur dans le milieu fluorescent ; et, même lorsque, pour une substance placée dans certaines conditions, ce rendement énergétique est voisin de l'unité, il sera très petit pour la même substance placée dans d'autres conditions, sans d'ailleurs que le pouvoir absorbant de la substance ait été altéré. Notamment la fluorescence des substances fluorescentes dans un état condensé est souvent faible ou nulle ; un état dilué, gaz sous faible pression ou solution étendue dans un solvant transparent, est une condition favorable, ou même nécessaire, pour que la fluorescence se manifeste.

Au point de vue spectral, il existe deux types principaux de fluorescence : 1^o les *résonances optiques*, observées dans les gaz monoatomiques (vapeurs métalliques), qui consistent

⁽¹⁾ Wood a mis récemment en évidence des fluorescences faibles dont l'intensité est proportionnelle au carré ou au cube de l'intensité de la lumière complexe qui les excite. Nous n'étudierons pas ici ces fluorescences de second et de troisième ordre, qui s'interprètent d'ailleurs aisément dans la théorie quantique.

en une réémission intense d'une lumière monochromatique très exactement déterminée, excitée par une radiation identique, les radiations de toute autre fréquence étant sans effet appréciable ; 2^o les *fluorescences avec changement de fréquences*, ou fluorescences proprement dites, dans lesquelles la composition spectrale de la lumière émise, caractéristique de la substance fluorescente, est différente de celle de la lumière excitatrice absorbée, et peut notamment comprendre des radiations non représentées dans le spectre de la lumière incidente. Dans ce cas la fréquence moyenne des radiations émises est toujours inférieure à celle des radiations capables d'exciter la fluorescence (règle de Stokes), et la fréquence minimum d'excitation n'étant même que peu inférieure à la fréquence maximum d'émission, la proportion de lumière émise avec une fréquence supérieure à celle de la lumière excitatrice n'est jamais grande.

Par exemple, pour les solutions liquides de matières colorantes, que nous étudierons ici principalement, la fluorescence est provoquée par les radiations dont les longueurs d'onde sont comprises dans un intervalle de quelques centaines d'angströms, correspondant à une bande d'absorption intense de la substance fluorescente, et le spectre de la lumière émise s'étend de façon continue sur un intervalle comparable, la répartition de l'énergie dans cette bande d'émission ne dépendant pas de la fréquence de la lumière excitatrice. La bande d'absorption est toujours assez nettement limitée vers les grandes longueurs d'onde, et plus lentement dégradée vers les petites ; la bande d'émission, de longueur d'onde en moyenne plus grande, mais cependant voisine de la bande d'absorption, est inversement limitée par une diminution rapide du côté des petites longueurs d'onde. Les maximums d'absorption et d'émission ne sont pas très écartés (200 angströms environ) et les deux bandes empiètent un peu l'une sur l'autre.

On pourrait être tenté de supposer que les résonances opti-

ques sont des diffusions sélectives intenses ; mais dans une diffusion il y a une étroite relation de phase entre les ondes secondaires et l'onde incidente, tandis qu'il n'en est pas ainsi dans le cas des résonances. Une indépendance de phase à peu près complète est en effet imposée dans ces phénomènes, par la possibilité de réduire considérablement l'intensité d'émission (par exemple par la simple addition d'un gaz inerte) sans que le coefficient d'absorption, ni par suite la quantité d'énergie absorbée soient modifiés ⁽¹⁾. L'ensemble des caractères observés dans les résonances imposent en somme l'idée d'une *absorption véritable de la lumière incidente suivie d'une réémission indépendante*.

Les fluorescences proprement dites se distinguent de même complètement de la diffusion avec changement de fréquence, ou *effet Raman*, non seulement par l'intensité et la sélectivité, mais surtout parce que dans la fluorescence le spectre des radiations émises est caractéristique de la substance irradiée, tandis que dans l'effet Raman, c'est la variation de fréquence qui est déterminée par le milieu. Pour ces fluorescences la transformation remarquable de la nature de la lumière impose encore avec plus de force que pour les résonances, l'indépendance entre l'absorption et l'émission.

Nous exposerons plus en détail dans le prochain chapitre comment la théorie quantique de la fluorescence vient à l'appui de cette suggestion. Chaque molécule d'une substance fluorescente éclairée subit de temps en temps une transformation passagère, l'absorption d'un quantum du rayonnement excitateur la faisant passer de façon discontinue dans

(1) Ce même caractère d'indépendance de phase (qui se traduit par une émission diffuse, non dirigée) permettrait de distinguer, pour une substance très fortement absorbante, une résonance superficielle, de la réflexion sélective intense, « métallique », qui se produit alors sur la surface (vapeur de sodium sous forte pression par exemple).

un nouvel état défini, dit état activé ou excité, d'où elle revient spontanément, après un temps très court mais non négligeable, dans l'état normal, en libérant l'énergie emmagasinée, soit sous forme d'un quantum de lumière (fluorescence), soit sous forme d'énergie cinétique communiquée à des molécules voisines (échauffement).

La fluorescence apparaît ainsi comme devant avoir une certaine durée, égale à la vie moyenne des molécules dans l'état excité. Cette durée serait par suite indépendante de la cause d'excitation, et devrait se retrouver la même par exemple pour une émission provoquée par des chocs électroniques.

Si toute fluorescence a une durée non négligeable (et nous verrons qu'on a pu le prouver expérimentalement), la distinction d'abord établie entre fluorescence et phosphorescence paraîtra moins nette, plutôt de degré que de nature. Cependant, même sans tenir compte de l'ordre de grandeur de la persistance, une différence essentielle apparaît quand on considère l'influence de la température (Jean Perrin). Dans le cas des phosphorescences typiques la durée d'émission augmente indéfiniment quand on abaisse la température ; l'énergie lumineuse absorbée peut alors être emmagasinée dans le milieu pendant un temps illimité, puis brusquement libérée par une élévation rapide de température (thermoluminescence). Au contraire la durée d'émission des fluorescences usuelles reste inappréciable directement, même aux très basses températures ; il n'y a d'ailleurs semble-t-il aucune raison pour que la température influe notablement sur la durée d'une émission spontanée. L'augmentation indéfinie de la durée des phosphorescences quand l'énergie thermique disponible tend vers zéro, indique que l'énergie lumineuse absorbée n'est pas réémise spontanément, que l'émission doit être déclenchée par un processus empruntant de l'énergie au milieu ; on sait d'ailleurs que cette énergie supplémentaire peut être aussi fournie par un rayonnement

infra-rouge extérieur. Nous ne définirons donc plus expérimentalement la phosphorescence par l'existence d'une durée d'émission, mais par l'augmentation indéfinie de cette durée aux basses températures,

La persistance d'une phosphorescence ainsi caractérisée, ne peut avoir aucun rapport avec la durée du phénomène élémentaire d'émission lumineuse. Seules les fluorescences correspondent à une émission spontanée depuis l'instant d'excitation, et c'est ce qui donne une importance particulière à leur étude et à la détermination de leurs durées.

Durée des fluorescences.

§ 2. — On a cherché depuis longtemps à mettre en évidence la persistance supposée des émissions de fluorescence, mais jusqu'à ces dernières années on n'avait obtenu que des résultats négatifs dans les cas les plus typiques de fluorescence, et notamment pour les solutions liquides.

Les premières tentatives, pour séparer dans le temps l'excitation et l'émission dans les photoluminescences d'apparences instantanées, sont dues à E. Becquerel. Au moyen de son phosphoroscope à secteurs tournants il observa, pour un grand nombre de substances solides, des émissions peu intenses, durant quelques millièmes ou quelques centièmes de seconde; mais il ne trouva comme fluorescence brillante ayant une durée mesurable que la fluorescence des sels d'uranyle solides et celle du rubis (durées moyennes d'émission de l'ordre du millième et du centième de seconde respectivement). Même en utilisant des appareils permettant d'atteindre le $1/50\ 000^{\text{e}}$ de seconde, il ne put observer de persistance d'émission pour les autres solides fluorescents (sulfate de quinine, platinocyanures, ...) ni pour aucun liquide fluorescent. Les luminescences « résolues » furent

par suite plutôt considérées comme des phosphorescences brèves.

Les seuls résultats nouveaux, obtenus dans cette voie, sont ceux de R. W. Wood en 1922 [32] ⁽¹⁾. En plaçant radialement un fil de substance fluorescente sur un disque en rotation rapide, éclairé toujours exactement dans la même position, par des étincelles électriques synchrones, il put constater une persistance d'émission d'environ $1/160\,000^{\text{e}}$ sec. pour l'anthracène cristallisé, et de $1/400\,000^{\text{e}}$ sec. pour le platinocyanure de baryum. Ces valeurs des durées totales d'émission sont évidemment mal définies, et ne donnent que des ordres de grandeurs, d'ailleurs à la limite de la méthode d'observation utilisée. Pour les solutions fluorescentes les résultats restèrent négatifs, même en utilisant la méthode un peu plus puissante, qui consiste à former l'image d'une source lumineuse, ayant un bord très net, sur un jet liquide de grande vitesse, sortant d'un réservoir sous forte pression. Wood put ainsi prouver que pour la solution très brillante de fluorescéine dans l'eau, la durée d'émission est inférieure à $1/2\,000\,000^{\text{e}}$ de seconde.

Dans le cas des gaz, des méthodes analogues, principalement l'étude des jets de grande vitesse, avaient conduit en général aux mêmes conclusions (durée d'émission des photoluminescences inférieure à $1/1\,000\,000^{\text{e}}$ de seconde). Seule la luminescence verte de la vapeur de mercure parfaitement sèche, excitée par la raie spectrale $2\,537\text{ Å}$, montrait une persistance mesurable de $1/15\,000^{\text{e}}$ de seconde environ dans les meilleures conditions d'observations (Wood [32]).

C'est l'étude de la polarisation des lumières de résonance, ou de fluorescence, et de ses variations, qui permit de prouver, indirectement, une certaine persistance d'émission, et

(1) Les numéros entre crochets renvoient à l'index bibliographique placé à la fin de ce mémoire.

d'en calculer pour la première fois la durée pour les vapeurs monoatomiques et les solutions liquides de matières colorantes. Dans le premier cas la durée d'émission est comparée à la vitesse de précession de l'atome dans un champ magnétique faible, et dans le deuxième, à la rapidité de désorientation d'une molécule par suite du mouvement brownien de rotation (Francis Perrin [14]), comme nous l'exposerons plus loin en détail. Les valeurs obtenues des durées moyennes d'émission sont, pour les gaz, de 10^{-7} à 10^{-8} sec., en accord avec les déterminations de Wien sur la luminescence des rayons positifs, et, pour les premières solutions fluorescentes étudiées, de 10^{-8} à 10^{-9} sec.

Enfin, à peu près vers la même époque, une méthode directe de mesure des durées d'émission aussi brèves, dérivant de la méthode d'éclairement instantané d'Abraham-Lemoine (utilisation du phénomène de Kerr), a été mise au point par E. Gaviola [3], et appliquée par lui aux solutions liquides. Les valeurs obtenues sont en général en très bon accord avec celles qu'avait données l'étude des polarisations.

Les premières durées d'émission déterminées par ces méthodes étaient à peu près toutes du même ordre de grandeur, et voisines de la valeur suggérée par la théorie électromagnétique classique. Il semblait par suite exister, à ce point de vue, une distinction nette entre ce groupe des fluorescences brèves, et les photoluminescences de durées beaucoup plus longues, mesurables par les procédés mécaniques, présentées croyait-on seulement par des milieux solides, et que l'on rattachait au groupe des phosphorescences.

Cependant en utilisant la méthode des polarisations, j'ai trouvé que certaines solutions fluorescentes organiques (de quinine, d'anthracène,...) présentent des durées d'émission de dix à cinquante fois plus longues que celles d'abord mesurées, tout en ayant par ailleurs des propriétés tout à fait analogues. Et d'autre part la luminescence des sels d'uranyle,

quoiqu'encore beaucoup plus longue, présente un ensemble de caractères qui la rapproche étroitement des fluorescences brèves ; j'ai pu notamment montrer que l'état solide ne joue pas un rôle essentiel dans la grandeur de sa durée, certaines solutions, tout à fait liquides, de sulfate d'uranyle, ayant une persistance d'émission peu différente de celle du sulfate cristallisé, et facilement observable au moyen d'un phosphoroscope de Becquerel.

Bref, on ne peut pas séparer sans arbitraire les photoluminescences en fluorescences et phosphorescences, d'après la valeur de leur durée d'émission. La distinction doit cependant être conservée, comme nous l'avons dit, mais en faisant appel à d'autres critères dont nous verrons dans le prochain chapitre la signification théorique. Par exemple la luminescence des sels d'uranyle est une fluorescence longue, plus persistante que certaines phosphorescences brèves.

CHAPITRE II

Théories de la fluorescence.

Théorie électromagnétique.

§ 3. — L'électromagnétisme classique permettait déjà une interprétation assez satisfaisante des résonances optiques, et la mécanique ondulatoire ayant donné une signification précise au principe de correspondance, cette interprétation ancienne reprend une place importante dans la compréhension des conceptions actuelles. Je crois utile de rappeler les grandes lignes de cette théorie, qui avait conduit à une évaluation des durées moyennes d'émission dont l'ordre de grandeur s'est trouvé vérifié dans un grand nombre de cas.

On admettait l'existence, dans chaque atome d'une vapeur fluorescente, d'un oscillateur électrique très peu amorti. Un tel oscillateur soumis à des ondes électromagnétiques de fréquence très différente de sa fréquence propre ν_0 , prend un mouvement d'oscillation forcée de faible amplitude et presque exactement en phase, ou en opposition de phase, avec les ondes incidentes (suivant que la fréquence d'excitation est inférieure ou supérieure à la fréquence propre), même si ces ondes ne sont pas rigoureusement monochromatiques et subissent des variations de phase irrégulières (ce qui est toujours le cas d'une lumière émise par une source naturelle). Ces oscillations forcées donnent naissance à des ondes secondaires qui, en interférant avec les ondes incidentes modifient leur vitesse de propagation en retardant (ou avançant) continuellement la phase (pouvoir réfringent et dispersion), et qui d'autre part, si les oscillateurs ne sont pas répartis uni-

formément dans l'espace, produisent une faible diffusion latérale, d'autant plus forte que les fluctuations de densité sont plus importantes.

Quand la fréquence des ondes incidentes se rapproche de celle des oscillateurs, les oscillations forcées deviennent un peu plus intenses mais restent d'abord en relation de phase avec l'onde incidente la différence de phase se rapprochant de $\frac{\pi}{2}$. C'est la zone de dispersion anormale, dans laquelle la diffusion latérale augmente, assez peu d'ailleurs.

Enfin si la fréquence excitatrice est égale à la fréquence propre des oscillateurs, ou en est extrêmement voisine, l'amplitude des oscillations induites devient très grande, mais la durée d'établissement d'un régime stationnaire augmentant aussi beaucoup, ces oscillations ne suivent pratiquement plus du tout les variations de phase des ondes incidentes. D'ailleurs, même si ces ondes étaient rigoureusement monochromatiques, par suite d'effets Doppler dus à l'agitation thermique, certains oscillateurs seraient un peu en dessus d'autres, un peu en dessous de la résonance exacte; toutes les différences de phase entre 0 et π se trouveraient ainsi réalisées, et l'on peut montrer qu'en moyenne il ne subsisterait presque aucune relation de phase (à condition que l'étalement spectral dû à l'amortissement soit petit devant celui produit par l'effet Doppler, ce qui est toujours le cas).

Ainsi, des oscillateurs électriques peu amortis, soumis à un rayonnement lumineux de fréquence égale à leur fréquence propre (en résonance avec eux), oscillent, avec de fortes amplitudes, à peu près sans relation de phase avec les ondes excitatrices, ni par suite entre eux. Les ondes qu'ils émettent, ne pouvant donc interférer, produisent dans toutes les directions, une forte réémission lumineuse, indépendante des fluctuations en densité, et pratiquement sans relation de phase avec les ondes incidentes. Si le rayonnement secondaire est la seule cause d'amortissement des oscillateurs, le

rendement lumineux sera égal à 1 ; si d'autres causes d'amortissement existaient, ce rendement serait moindre et pourrait devenir très petit, sans pourtant que le coefficient d'absorption fût sensiblement modifié (la très faible partie de la lumière réémise en relation de phase avec l'excitation, et dont dépend l'absorption, prenant alors une plus grande importance relative). Ce sont bien là les caractères essentiels des réémissions monochromatiques observées pour certaines vapeurs monoatomiques et désignées sous le nom de résonance optique.

§ 4. *Durée moyenne d'émission.* — Dans cette conception, lorsqu'un régime stationnaire est établi, l'absorption et l'émission d'énergie se font de façon continue et simultanée ; mais si l'excitation lumineuse cesse brusquement, les oscillateurs continuent de vibrer jusqu'à ce qu'ils aient dissipé, par rayonnement, l'énergie qu'ils avaient emmagasinée, et la réémission se prolonge, avec une intensité décroissant exponentiellement. On peut évaluer la constante de temps de cet amortissement, ou durée moyenne d'émission de l'énergie accumulée dans le milieu, en admettant que les oscillateurs harmoniques, que nous avons considérés, sont constitués par un électron (charge e , masse m) lié élastiquement. Pour une amplitude a de déplacement, l'énergie d'oscillation de fréquence ν , sera :

$$w = 2\pi^2 m \nu^2 a^2$$

et le pouvoir émissif aura pour valeur, d'après la formule de Larmor déduites des équations de Maxwell (n étant l'indice du milieu, et e étant exprimé en unités électrostatiques).

$$(1) \quad \varepsilon = \frac{16\pi^4}{3} n \frac{e^2}{c^3} \nu^4 a^2 = \frac{8\pi^2}{3} \frac{e^2}{mc^3} \nu^2 w.$$

Si le rayonnement est la seule cause d'amortissement, on aura donc, en admettant que toute l'énergie disponible est due au mouvement d'oscillation :

$$(2) \quad \frac{dw}{dt} = -\varepsilon = -\frac{8\pi^2}{3} n \frac{e^2}{mc^3} \nu^2 w,$$

d'où ⁽¹⁾ :

$$(3) \quad w = w_0 e^{-\frac{t}{\tau_0}}$$

avec :

$$(4) \quad \frac{1}{\tau_0} = \frac{8\pi^2 n e^2 \nu^2}{3mc^3}.$$

En remplaçant e , m et c par leurs valeurs numériques dans l'expression de τ_0 on trouve pour une fréquence $\nu = 6 \cdot 10^{14}$, correspondant au milieu du spectre visible :

$$(5) \quad \tau_0 = 1,11 \cdot 10^{-8} \text{ sec.}$$

dans le vide, et :

$$\tau_0 = 0,83 \cdot 10^{-8} \text{ sec.}$$

dans un milieu d'indice $n = 1,33$ (eau).

S'il existait d'autres causes d'amortissement, dissipant l'énergie d'oscillation sous forme de chaleur, on aurait :

$$\frac{dw}{dt} = -\varepsilon - kw = -\left(\frac{1}{\tau_0} + k\right)w,$$

d'où :

$$w = w_0 e^{-\frac{t}{\tau}}$$

avec :

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_0} + k$$

⁽¹⁾ Nous avons supposé l'oscillation linéaire; mais on obtient la même valeur en considérant une oscillation elliptique (a^2 se trouve alors remplacé par $a^2 + b^2$ dans l'expression de w et dans celle de ε).

et le rendement lumineux ρ serait alors :

$$(6) \quad \rho = \frac{1}{w_0} \int_0^{\infty} z dt = \frac{1}{\tau_0} \int_0^{\infty} e^{-\frac{t}{\tau}} dt = \frac{\tau}{\tau_0}.$$

La durée moyenne d'émission serait donc diminuée dans le même rapport que le rendement lumineux. Nous verrons que cette relation subsiste dans les autres théories.

Les ordres de grandeur ainsi prévus pour la durée moyenne d'émission τ_0 , ont été vérifiés, au moins dans certains cas par les premières déterminations expérimentales, déduites de l'action d'un champ magnétique sur la polarisation de la lumière de résonance. C'est ainsi que pour la raie D_2 on a trouvé $\tau = 1.10^{-8}$ sec. (au lieu de $1,55.10^{-8}$). Mais l'accord est déjà beaucoup moins bon dans le cas de la deuxième raie de résonance du mercure $\lambda = 2537 \text{ \AA}$, pour laquelle on trouve $\tau = 1,1.10^{-7}$ sec. (au lieu de $\tau = 0,3.10^{-8}$).

On voit qu'il avait été possible de développer avec quelques succès une théorie électromagnétique continue des résonances optiques. Mais malgré les analogies de ce phénomène et des fluorescences proprement dites, la physique classique s'était montrée impuissante à fournir une explication des cas où se produit un changement important de fréquence, comme par exemple pour les solutions fluorescentes. Notamment aucune interprétation satisfaisante de la règle de Stokes n'avait pu être donnée.

Théorie quantique.

§ 5. — L'échec de la théorie électromagnétique classique de la fluorescence résulte en somme de l'impossibilité d'expliquer l'émission, par les molécules d'une substance fluorescente, de radiations non absorbées par cette substance.

On ne peut concevoir un système qui, simultanément, absorbe des radiations d'une certaine fréquence, et émet avec des fréquences différentes, des radiations qu'il serait incapable d'absorber ; qui possède en somme deux groupes de fréquences propres, l'un pour l'absorption, l'autre pour l'émission.

La différence de ces fréquences caractéristiques ne se comprend que si les molécules ne peuvent pas absorber et émettre simultanément, et se trouvent dans des états différents lors de l'absorption et lors de l'émission. C'est l'absorption de lumière qui doit transformer la molécule de son état ordinaire à l'état d'émission, et cependant cet état ne peut pas dépendre de l'intensité de la lumière excitatrice, car la répartition spectrale de l'émission en est indépendante. L'état d'émission doit être un état défini, nettement distinct de l'état ordinaire, et l'intensité de l'excitation ne pourra modifier que le nombre des molécules qui subissent la transformation. Il faut d'ailleurs que les molécules ainsi transformées reviennent à leur état ordinaire, probablement par le fait même de l'émission, puisque la fluorescence peut durer indéfiniment, du moins dans certaines conditions, sans que la matière fluorescente s'épuise (R. Levailant [6]).

§ 6. *Etat activé.* — De telles considérations conduisent naturellement à la conception quantique de la fluorescence, qui associe l'absorption et la réémission de la lumière à des transformations discontinues des molécules entre deux états définis, d'énergies internes différentes. Cette conception, que nous allons maintenant exposer, a été développée, d'abord en relation avec la photochimie (Jean Perrin), et s'est raccordée aux autres branches de la théorie des quanta, issues de la spectroscopie et de l'étude de la structure des atomes.

L'existence d'états distincts pour les molécules d'une espèce donnée, s'était imposée en cinétique chimique depuis

les travaux d'Arrhénius, qui avait montré que la très grande accélération thermique des réactions s'explique quantitativement si seules peuvent réagir des molécules *activées* possédant par rapport aux molécules ordinaires un excès important w_a d'énergie interne. Ces molécules activées a doivent être supposées instables et susceptibles de se transformer spontanément, pour revenir à l'état normal A, en perdant leur excès d'énergie, sans quoi elles constitueraient une espèce chimique distincte, isomère, isolable au moins à basse température. Pour que des molécules activées existent en régime stationnaire, il faut par suite que continuellement des molécules ordinaires subissent la transformation d'activation, de façon à compenser les désactivations inévitables. Dans un système isolé en équilibre l'énergie nécessaire ne pourra être empruntée qu'à l'énergie thermique (agitation moléculaire ou rayonnement isotherme), et le régime statistique qui s'établira, sera déterminé, quels que soient les mécanismes mis en jeu, par la loi de Maxwell-Boltzmann, selon laquelle le rapport des concentrations des molécules se trouvant respectivement dans les états A et a varie en fonction de la température absolue T suivant la formule :

$$(7) \quad \frac{c_a}{c_A} = g e^{-\frac{w_a}{kT}}$$

où la constante g représente le rapport des probabilités *a priori* des états a et A.

§ 7. Absorption et émission. — Les variations d'énergie interne corrélatives des transformations moléculaires entre l'état normal et l'état activé, doivent pouvoir se faire, en général, par l'intermédiaire de rayonnement électromagnétique, de lumière, au sens large, absorbée ou émise suivant qu'il s'agit d'une activation ou d'une désactivation ; c'est du reste la seule façon dont pourraient se faire ces variations

d'énergie pour les molécules d'un gaz très raréfié. Et comme il ne semble pas plus exister d'états intermédiaires reliant de façon continue l'état normal à l'état activé, qu'il n'en existe entre les formes moléculaires de deux composés chimiques isomères, il faut semble-t-il que les passages d'un état de la molécule à un autre soient brusques, toute l'énergie de la transformation étant absorbée ou émise instantanément.

Lorsqu'une transformation quantique d'activation ou de désactivation est possible suivant un certain processus, il est naturel d'admettre que la transformation inverse est possible suivant le processus exactement inverse. Par exemple, si une activation est possible par absorption de lumière, la désactivation correspondante doit pouvoir se faire par émission spontanée. Cette condition de réciprocité est d'ailleurs nécessaire pour qu'un équilibre isotherme soit possible ; les principes de la thermodynamique, ou de la statistique, suggèrent même que deux mécanismes rigoureusement inverses doivent alors intervenir avec une égale importance, et l'on a été conduit à poser en principe cet énoncé qui s'est montré extrêmement fécond. Nous aurons notamment à rappeler, dans le prochain chapitre, l'application de ce *principe de microréversibilité* au cas des activations et désactivations par chocs (Klein et Rosseland).

§ 8. **Fluorescence.** — Il semble dès lors naturel de penser que la fluorescence résulte d'absorptions et d'émissions successives, associées à des métamorphoses moléculaires entre un état normal et un état activé. Les molécules de la substance fluorescente, pratiquement toutes à l'état normal dans l'équilibre isotherme à la température ordinaire, ont à tout instant lorsqu'elles sont soumises à une lumière de fréquence convenable, une certaine probabilité de passer brusquement dans un état activé, en absorbant d'un coup l'énergie nécessaire. Une molécule ainsi transformée n'est pratiquement

plus influencée par le rayonnement incident, mais peut, à un instant quelconque, revenir spontanément à son état normal, en émettant sous forme de lumière l'énergie absorbée lors de l'activation, et c'est l'ensemble de telles émissions qui constitue la fluorescence. L'absorption et la réémission de lumière sont nettement séparées dans le temps par une durée dont la valeur moyenne est égale à la vie moyenne d'une molécule dans l'état activé. Pour que l'intensité de la fluorescence soit proportionnelle à l'intensité de la lumière excitatrice, il faut d'ailleurs que cette vie moyenne soit assez brève pour que même dans un éclaircissement intense la proportion des molécules activées reste faible.

§ 9. Réactions photochimiques. — Le passage des molécules par un état, activées d'une certaine durée, au cours du processus de fluorescence, explique que des réactions photochimiques y soient souvent associées, que notamment presque toutes les substances fluorescentes soient détruites par la lumière en présence de composés oxydants (oxygène,...) ou réducteurs (alcool,...). Pendant qu'une molécule se trouve dans l'état activé elle possède une réserve considérable d'énergie, dont la grandeur est indépendante de l'intensité d'éclaircissement, et qui lui permet de réagir avec des molécules très diverses, même si au total la réaction absorbe de l'énergie. L'existence de réactions photochimiques endothermiques, exigeant pour chaque molécule transformée un apport déterminé d'énergie, était au contraire incompréhensible dans toute théorie continue de la fluorescence, qui ne peut donner pour l'énergie emmagasinée dans une molécule qu'une valeur très petite et proportionnelle à l'intensité d'éclaircissement.

§ 10. Relation du quantum. — On sait d'autre part que la théorie du rayonnement isotherme, développée par Planck et Einstein, avait montré l'impossibilité d'une absorption ou

d'une émission continue d'énergie lumineuse par la matière, et la nécessité d'admettre que, pour une fréquence donnée ν , ces échanges d'énergie entre la matière et le rayonnement se font par quanta indivisibles de grandeur $h\nu$, h étant une constante universelle. Le raisonnement d'Einstein donne une justification thermodynamique de la forme générale donnée par Bohr à ce postulat pour rendre compte du principe de combinaison en spectroscopie : lorsqu'un système atomique passe d'un état à un autre en absorbant ou émettant de la lumière, la fréquence ν de la lumière mise en jeu, est déterminée par la variation d'énergie interne w , selon la formule de proportionnalité

$$(8) \quad \nu = \frac{w}{h}.$$

On sait de plus, que l'étude de l'effet photoélectrique notamment, prouve que cette discontinuité n'est pas seulement une propriété de la matière, mais que le rayonnement même doit être considéré, du point de vue énergétique, comme discontinu et formé de projectiles ou *photons* d'énergie $h\nu$ et de quantité de mouvement $\frac{h\nu}{c}$.

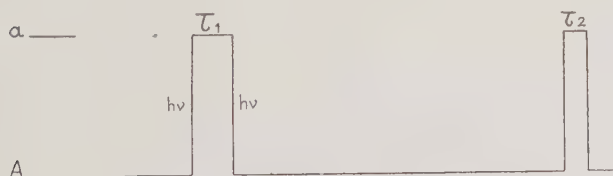


Fig. 1.

§ 11. **Résonances optiques.** — La relation précédente exige que les lumières absorbée et émise lors de deux transformations inverses d'activation et désactivation, entre deux états bien définis A et a, aient exactement la même fréquence. Ce mécanisme simple correspondra donc seulement aux résonances optiques des vapeurs monoatomiques, qui pour-

ront être représentées par le schéma de la figure 1 obtenu en portant en ordonnée, en fonction du temps, l'énergie interne d'un atome soumis au rayonnement excitateur, et qui subit de temps en temps une transformation momentanée, un quantum de lumière (ou photon) de fréquence ν étant absorbé, puis réémis en moyenne après une durée τ (Jean Perrin).

§ 12. **Changement de fréquence.** — La théorie quantique de la fluorescence n'explique donc pas immédiatement une différence de fréquence entre les lumières absorbée et réémise. Mais dans cette théorie la difficulté est facile à résoudre; il suffit de compliquer un peu le schéma précédent, en tenant compte de la possibilité d'inversion des mécanismes quantiques.

Une molécule initialement dans l'état normal A et qui vient de passer par absorption d'un photon $h\nu_1$, dans un état activé a' , doit, dans le cas d'une solution se transformer presque instantanément par réaction avec le milieu; si elle subsistait en effet un temps notable dans l'état a' il y aurait une probabilité non négligeable pour qu'elle revienne à l'état normal en émettant un photon $h\nu_1$ identique au photon absorbé, car la transformation $a' \rightarrow A$, inverse d'une transformation produite par absorption de lumière, doit être possible par émission spontanée. Une partie de la lumière de fluorescence aurait par suite exactement la fréquence de la lumière excitatrice, quelle qu'elle soit, et nous savons qu'il n'en est pas ainsi pour les solutions fluorescentes (au contraire dans les vapeurs moléculaires sous faible pression, aucune réaction avec le milieu n'étant possible, le spectre de fluorescence s'étend toujours jusqu'à une raie de résonance). On doit admettre que la molécule dans l'état a' n'était pas en équilibre avec le milieu (nous préciserons ce point tout à l'heure) et qu'il s'est produit un réajustement qui la laisse dans un état a mécaniquement stable mais toujours

susceptible d'émission spontanée, une petite partie ε_1 , de l'énergie absorbée étant transformée en chaleur. C'est en revenant de cet état a vers un état d'énergie moindre, que la molécule émettra un photon $h\nu_2$ de fluorescence. L'état A' ainsi atteint par la molécule ne peut être en général l'état normal, sans quoi la substance fluorescente devrait absorber la lumière qu'elle émet; une dernière transformation de réajustement est donc encore nécessaire après l'émission pour que la molécule revienne à son état initial A , et cette transformation doit encore dissiper sous forme de chaleur une petite fraction ε_2 de l'énergie disponible. Nous aboutissons ainsi à la décomposition suivante du processus de fluorescence :

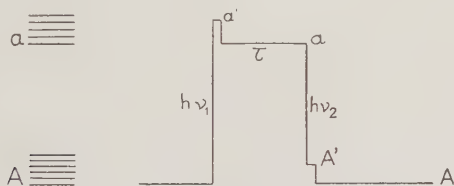
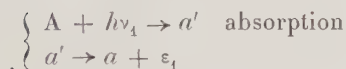
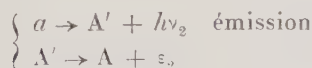


Fig. 2.



vie moyenne τ dans l'état a



avec :

$$(9) \quad h\nu_1 - h\nu_2 = \varepsilon_1 + \varepsilon_2$$

et l'on peut traduire ces relations par le schéma de la figure 2.

On rend ainsi compte de la différence des fréquences absorbée et réémise ν_1 et ν_2 conformément à la règle de Sto-

kes, et l'étalement de ces fréquences sur des bandes spectrales contiguës s'explique si les états a' et A' font parties de suites continues d'états possibles ayant les états a et A comme bornes inférieures.

§ 13. Activation électronique et oscillations moléculaires.

— Il est d'ailleurs facile de préciser la nature des états fugitifs a' et A' : il s'agit d'états d'oscillation mécanique des états fondamentaux a et A . On sait en effet qu'on rend compte quantitativement des spectres de bandes, à structure fine très complexe, des vapeurs moléculaires, en admettant qu'une molécule peut absorber, en un seul quantum de lumière, en plus de l'énergie nécessaire à une activation électronique déterminée, une certaine quantité d'énergie produisant une oscillation des atomes dans la molécule et parfois aussi un mouvement de rotation d'ensemble. Dans un liquide il doit pouvoir se produire de tels mouvements d'oscillation, mais au lieu d'être bien quantifiés, et de former une suite discontinue, ces états seront moins bien définis, par suite de l'interaction avec les molécules voisines, et formeront même en général une suite tout à fait continue. De plus dans une solution les oscillations d'une molécule qui vient d'absorber un quantum de lumière, seront presque instantanément amorties en se communiquant aux molécules voisines du solvant, et produisant ainsi le léger échauffement local dont nous avons parlé.

De même lors de l'émission par une molécule se trouvant dans l'état activé mais non oscillant a , l'énergie disponible peut se partager entre un quantum de lumière émise $h\nu_2$, et un mouvement d'oscillation de la molécule désactivée, mouvement qui sera encore presque aussitôt amorti, la molécule reprenant alors son état initial A .

A l'appui de cette interprétation des larges bandes continues d'absorption et d'émission des solutions fluorescentes, il est intéressant de noter, qu'on retrouve parfois la trace

d'une quantification des mouvements d'oscillation moléculaire, dans une structure plus ou moins accentuée de ces bandes. Un cas très net est celui des sels d'uranyle dont les bandes d'absorption et d'émission sont chacune constituées par une série de cannelures assez étroites, régulièrement espacées, les différences de fréquences étant égales respectivement aux fréquences d'oscillation du radical (UO_2) normal ou excité [29].

L'apparition d'oscillations, en même temps que se produit une transformation électronique dans la molécule, peut facilement s'expliquer, bien que les électrons interviennent seuls directement dans les phénomènes de rayonnement relatifs aux domaines spectraux considérés ici. En effet, toute modification de l'état électronique doit influencer sur les forces de liaison, et par suite modifier les positions relatives d'équilibre des atomes dans la molécule ; or la transformation électronique qui accompagne l'absorption ou l'émission d'un photon doit se produire très brusquement, sans que les atomes, beaucoup plus inertes que l'électron, aient eu le temps de se déplacer de façon appréciable. Juste après une telle transformation, les atomes qui sont restés dans leurs anciennes positions d'équilibre, sont donc écartés de leurs nouvelles positions d'équilibre, et des oscillations doivent prendre naissance. On conçoit ainsi que le maximum du coefficient d'absorption corresponde à une fréquence supérieure à la fréquence ν_0 associée à la seule énergie d'activation électronique, et que de même le maximum d'émission se produise pour une fréquence inférieure à cette fréquence ν_0 .

§ 14. Influence de la température. — Nous avons admis que l'agitation thermique du milieu était peu importante vis-à-vis des oscillations moléculaires produites par l'excitation lumineuse. En réalité il n'en est tout à fait ainsi qu'à très basse température ; en général, dans l'équilibre thermique, une certaine proportion des molécules de la substance

fluorescente se trouvera dans les premiers états d'oscillation A' (proportion déterminée par la loi de Maxwell-Boltzmann). Certaines molécules ayant déjà ainsi une énergie interne supérieure à celle de l'état A , pourront passer dans l'état d'activation électronique en absorbant moins d'énergie que les molécules non oscillantes, et il en résultera un étalement vers le côté des basses fréquences (vers le rouge) de la bande d'absorption, étalement d'autant plus prononcé que la température sera plus élevée.

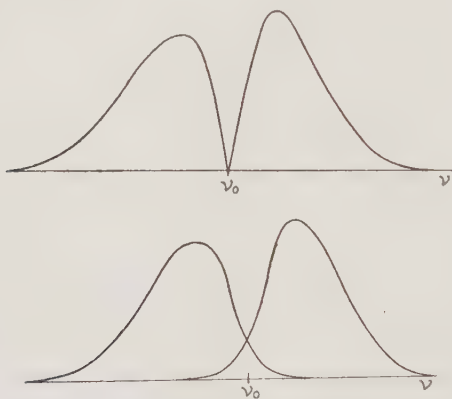


Fig. 3. — Courbes schématiques d'absorption et d'émission au zéro absolu et à une température quelconque.

De même certaines molécules activées pourront conserver (ou même acquérir) une certaine énergie d'oscillation jusqu'au moment de leur désactivation avec émission; ayant ainsi à ce moment une énergie interne disponible plus grande, ces molécules pourront émettre des radiations de fréquences plus élevées, et la bande d'émission s'étalera du côté des hautes fréquences (vers le violet). Les bandes d'absorption et d'émission, au lieu d'être simplement contiguës, empiéteront par suite l'une sur l'autre, et cela d'autant plus que la température sera plus élevée.

On comprend ainsi qu'une certaine partie de la lumière

de fluorescence puisse avoir une fréquence plus élevée que la lumière excitatrice, contrairement à la règle de Stokes, l'énergie correspondant à l'augmentation de fréquence étant empruntée à l'énergie thermique du milieu, et que l'importance de ces fluorescences « antistokes » augmente quand on élève la température (Wood).

A très haute température les bandes d'absorption et d'émission seraient presque confondues ; une théorie électromagnétique continue de la fluorescence redeviendrait alors possible, comme dans le cas de l'effet Raman ⁽¹⁾, en considérant les radiations émises avec des fréquences différentes (en plus ou en moins) de celle de la radiation excitatrice, comme résultant de battements entre la fréquence de résonance proprement dite, et les fréquences d'oscillation des atomes dans la molécule.

§ 15. Désactivation sans émission ; rendement lumineux. —

Lorsqu'une molécule a été activée par absorption d'un photon $h\nu$, elle peut, comme nous venons de le considérer, se désactiver en émettant un photon de même fréquence (ou de fréquence un peu différente, s'il se produit des modifications dans l'état d'oscillation de la molécule). Mais elle doit pouvoir aussi se désactiver dans certains cas sans émission lumineuse, en libérant l'énergie disponible sous forme cinétique, sans quoi le nombre des photons réémis serait toujours égal au nombre de ceux qui ont été absorbés ; or il est souvent beaucoup plus petit.

Nous appellerons *rendement lumineux* ρ d'une fluorescence, le rapport du nombre des photons réémis au nombre des photons absorbés. Par suite de la petite différence de

(1) La théorie classique de la diffusion d'une radiation monochromatique de fréquence ν par des molécules oscillant avec une fréquence ν_0 prévoit bien des raies déplacées, ayant des fréquences $\nu - \nu_0$ et $\nu + \nu_0$, mais avec des intensités comparables (Y. Rocard) ce qui n'est vrai qu'à haute température.

fréquence entre les bandes d'absorption et d'émission ce rendement lumineux est un peu supérieur au rendement énergétique R que l'on considère d'habitude, mais qui dépend de la lumière utilisée pour l'excitation.

La détermination expérimentale d'un rendement de fluorescence en grandeur absolue est laborieuse, et d'ailleurs assez peu précise. Dans le cas de la fluorescéine en solution aqueuse le rendement énergétique maximum a pour valeur 0,80 d'après S. J. Wawilow [30] et 0,70 d'après S. Szczentowski [28]. Le rendement lumineux, un peu supérieur, est donc pour cette solution fluorescente voisin de 1. Les autres substances fluorescentes ont en général des rendements moins bons, et qui peuvent descendre jusqu'à quelques pour cent seulement, pour des solutions encore très nettement fluorescentes (érythrosine dans l'eau). Une substance colorée dont on ne peut observer la fluorescence doit avoir un rendement lumineux inférieur à $1/10\,000^e$.

Pour une substance fluorescente donnée le rendement lumineux dépend de divers facteurs que nous étudierons dans le prochain chapitre. Comme première indication, nous rappellerons seulement ici que ce rendement diminue toujours quand la concentration de la substance fluorescente augmente. La probabilité de désactivation sans émission est donc plus grande quand, dans le voisinage de la molécule activée, se trouve une molécule de même espèce à l'état normal. Nous verrons qu'on peut aussi diminuer le rendement lumineux en ajoutant à la solution certaines substances incolores, dont les molécules jouissent de la propriété de désactiver par leur seule présence les molécules activées les plus diverses.

§ 46. Relation entre la vie moyenne et le rendement lumineux. — La désactivation d'une molécule activée avec émission de lumière, est un phénomène de hasard indépendant des autres modes de désactivation ; la probabilité pour qu'il

se produise pendant un intervalle de temps dt , a une valeur constante $A dt$, qui ne dépend pas du temps écoulé depuis l'activation.

Considérons un grand nombre $\mathfrak{N}_0$ de molécules activées par absorption à l'instant initial ; au bout d'un temps t il en subsistera dans l'état activé un nombre $\mathfrak{N}(t)$. Entre les instants t et $t + dt$, sur les $-d\mathfrak{N}$ molécules qui se désactivent, $\mathfrak{N}A \cdot dt$ le feront par émission de lumière ; la proportion totale de molécules se désactivant par émission, c'est-à-dire le rendement lumineux a donc pour valeur :

$$(10) \quad \rho = \frac{\int_0^\infty \mathfrak{N}A dt}{-\int_0^\infty d\mathfrak{N}} = A \frac{1}{\mathfrak{N}_0} \int_0^\infty \mathfrak{N} dt.$$

Or, la vie moyenne τ des molécules dans l'état activé est donnée par l'expression :

$$(11) \quad \tau = \frac{-\int_0^\infty t d\mathfrak{N}}{-\int_0^\infty d\mathfrak{N}} = -\frac{1}{\mathfrak{N}_0} \int_0^\infty t d\mathfrak{N},$$

c'est-à-dire, comme on le voit en intégrant par parties et remarquant que le produit $\mathfrak{N}t$ est nul pour $t = 0$ et pour $t = \infty$

$$(12) \quad \tau = \frac{1}{\mathfrak{N}_0} \int_0^\infty \mathfrak{N} dt.$$

En comparant les relations (10) et (12) on voit que :

$$(13) \quad \rho = A\tau.$$

En particulier si les causes de désactivations sans émission n'existaient pas, la vie moyenne aurait une valeur τ_0 telle que :

$$(14) \quad A\tau_0 = 1.$$

On peut donc écrire en général :

$$(15) \quad \tau = \rho \tau_0.$$

Cette relation ⁽¹⁾ indique que *toute cause qui modifie les probabilités de désactivation cinétique (sans modifier la probabilité de désactivation spontanée par émission), modifie proportionnellement la vie moyenne des molécules dans l'état activé et le rendement lumineux de la fluorescence*. Nous en donnerons plus loin des vérifications diverses.

La démonstration que nous venons d'exposer ne suppose nullement que les causes de désactivation cinétique soient les mêmes pour toutes les molécules activées, ni même qu'elles soient invariables pour une molécule donnée ; par exemple dans une solution concentrée la probabilité de désactivation induite d'une molécule activée varie constamment, par suite de la diffusion thermique, qui modifie sans cesse la distance des molécules de même espèce.

Lorsque les causes de désactivation cinétique sont invariables, comme cela sera pour une solution étendue dans un solvant homogène, on peut désigner par Cdt la probabilité d'une telle désactivation, pendant le t mps dt , pour une molécule activée quelconque. On a alors simplement :

$$-d\mathfrak{N} = \mathfrak{N}(A + C)dt,$$

d'où :

$$(16) \quad \mathfrak{N}(t) = \mathfrak{N}_0 e^{-\frac{t}{\tau}},$$

avec :

$$(17) \quad \tau = \frac{1}{A + C}.$$

⁽¹⁾ J'ai donné cette relation avec quelques vérifications dans un article au *Journal de Physique* [14] ; peu après E. Gaviola a déduit de ses mesures la proportionnalité qu'elle exprime de la vie moyenne et du rendement lumineux [3].

Le nombre des molécules se désactivant avec émission entre les instants t et $t + dt$, sera donc :

$$(18) \quad \pi A dt = \pi_0 A e^{-\frac{t}{\tau}} dt = \pi_0 \frac{e^{-\frac{t}{\tau}}}{\tau} dt.$$

Autrement dit, l'intensité lumineuse émise par l'ensemble d'un très grand nombre de molécules excitées à un instant donné décroît exponentiellement en fonction du temps :

$$(19) \quad I = I_0 e^{-\frac{t}{\tau}}.$$

On retrouve ainsi en moyenne la loi d'amortissement valable pour chaque oscillateur dans une théorie continue.

Enfin on obtient immédiatement :

$$(20) \quad \rho = \frac{A}{A + C}$$

et le rapprochement des relations (17) et (20) redonne dans ce cas plus particulier la formule (15).

§ 17. Le principe de correspondance et la vie moyenne des molécules activées. — La théorie quantique sous sa forme purement discontinue ne donnait aucun moyen de prévoir même l'ordre de grandeur de la vie moyenne des molécules dans l'état activé, c'est-à-dire la durée d'émission lumineuse dans un phénomène de fluorescence. Cependant un certain parallélisme avec la théorie électromagnétique continue, exprimé par le principe de correspondance, avait conduit à une évaluation, assez incertaine d'ailleurs.

La probabilité de retour spontané par émission de lumière, d'une molécule activée, correspond au pouvoir émissif ε d'un oscillateur excité, en théorie électromagnétique. Pour un oscillateur émettant en moyenne la même énergie que la molécule activée ou aurait :

$$\varepsilon = A \cdot h\nu,$$

ou, d'après la relation (14) :

$$(21) \quad \varepsilon \tau_0 = h\nu.$$

La fréquence associée par la règle du quantum à la transformation entre l'état activé et l'état normal, se trouvant égale à une fréquence moyenne des mouvements électroniques, qui selon la mécanique classique auraient existé entre ces deux états, on admettait de même que le pouvoir émissif ε de l'oscillateur équivalent à la transformation quantique de désactivation, était égal à la valeur moyenne du pouvoir émissif, calculé par les formules classiques, pour ces mouvements intermédiaires hypothétiques. Dans le cas d'un oscillateur harmonique quantifié on calculait ainsi une vie moyenne voisine de la constante de temps de l'amortissement classique que nous avons donnée précédemment ⁽¹⁾.

Si la correspondance entre le pouvoir émissif et la probabilité de désactivation spontanée avec émission, ne peut donner avec certitude la vie moyenne des molécules activées, elle indique du moins que cette probabilité ne doit dépendre des conditions extérieures que par l'indice de réfraction n du milieu, la constante A étant, comme le pouvoir émissif d'un oscillateur d'amplitude donnée, proportionnelle à cet indice. La vie moyenne maximum $\tau_0 = 1/A$ sera donc simplement, pour des molécules activées de même espèce placées dans diverses conditions, inversement proportionnelle à l'indice du milieu, et cette remarque donne toute sa signification à la relation :

$$\tau = \rho \tau_0,$$

qui lie la vie moyenne effective τ au rendement lumineux.

(1) Et même exactement égale si l'on admettait une énergie interne de l'oscillateur dans les états quantifiés égale à :

$$\left(n + \frac{1}{2}\right) h\nu$$

conformément à certaines indications de la spectroscopie, au lieu de $n \cdot h\nu$ suivant l'hypothèse primitive de Planck.

D'autre part, pour rendre compte des phénomènes d'interférence, il a toujours été nécessaire d'associer aux projectiles lumineux de la théorie des quanta, des trains d'ondes continus, analogues à ceux de l'optique classique, mais ne représentant directement aucune énergie. Ces ondes déterminent par leur intensité la probabilité de présence des photons, et pour que les interférences à grande différence de marche soient ainsi expliquées en moyenne, il faut admettre, d'après la relation (19) de la page 29, que les trains d'ondes correspondant aux émissions produites par une désactivation spontanée d'atomes ou de molécules, ont pour constante d'amortissement la vie moyenne de ces atomes ou molécules dans l'état activé considéré.

Au point de vue polarisation, on doit de plus admettre que les ondes sphériques transversales associées à un processus élémentaire d'émission (désactivation d'un atome ou d'une molécule) ont la structure des ondes qui seraient émises par un oscillateur harmonique classique, c'est-à-dire que la polarisation en un point quelconque de la surface d'onde est déterminée par la projection, sur le plan tangent en ce point, d'une certaine ellipse de vibration, située au centre de l'onde sphérique. La quantification du moment cinétique exige d'ailleurs (Sommerfeld) que cette vibration centrale soit circulaire ou rectiligne.

§ 18. Relation entre la vie moyenne maximum et le pouvoir absorbant. — Une telle relation résulte immédiatement de la démonstration de la loi de Planck par Einstein. Si l'on admet que les probabilités d'activation et de désactivation d'une molécule, en présence du rayonnement isotherme, sont des fonctions linéaires de la densité I_ν de ce rayonnement, pour la fréquence ν .

$$(22) \quad \begin{cases} P_{12} = BI_\nu \\ P_{21} = A + BI_\nu \end{cases}$$

on sait qu'il est nécessaire, pour retrouver la loi de Planck en tenant compte de la répartition statistique exprimée par la formule (7) de la page 16, que l'on ait :

$$(23) \quad gB' = B$$

et :

$$(24) \quad \frac{A}{B'} = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} n^3.$$

Incidentement la dernière de ces relations montre que le terme $B'I_\nu$, de désactivation provoquée par le rayonnement extérieur, dont l'existence théorique est nécessaire, sera toujours négligeable vis-à-vis du terme A , de désactivation spontanée, même dans les conditions d'éclairement les plus intenses.

D'autre part en éliminant B' entre les deux relations précédentes, on obtient :

$$(25) \quad \frac{A}{B} = \frac{1}{g} \frac{8\pi h\nu^3 n^3}{c^3}$$

qui est au fond la relation que nous avons en vue. En effet si la substance fluorescente est éclairée par un rayonnement quelconque de densité I_ν pour la fréquence ν , l'énergie absorbée en moyenne par seconde et par molécule, est d'une part égale, d'après la formule (22), à :

$$BI_\nu/h\nu$$

et d'autre part, si nous désignons par α_ν le coefficient d'absorption de la substance fluorescente, pour la fréquence ν et par molécule, cette énergie a pour valeur :

$$\int \alpha_\nu \mathfrak{J}_\nu d\nu,$$

$\mathfrak{I}_\nu = \frac{c}{n} I_\nu$ étant l'intensité du rayonnement de densité I_ν . On a donc :

$$B I_\nu h\nu = \frac{c}{n} \int \alpha_\nu I_\nu d\nu$$

et comme l'intervalle de fréquence sur lequel s'étend l'absorption correspondant à une activation déterminée est très petit, on peut faire sortir I_ν du signe d'intégration, et il reste :

$$(26) \quad B = \frac{c}{nh\nu} \int \alpha_\nu d\nu.$$

La formule (25) donne alors, en se rappelant que $A = 1/\tau_0$

$$(27) \quad \frac{1}{\tau_0} = \frac{1}{g} \frac{8\pi\nu^2 n^2}{c^3} \int \alpha_\nu d\nu.$$

Cette formule très remarquable est malheureusement d'application difficile et incertaine. Sa démonstration suppose en effet l'existence de seulement deux états stationnaires bien définis ; elle n'est donc valable en toute rigueur que pour les résonances optiques, mais alors l'étroitesse extrême des raies d'absorption rend très difficile la détermination de la courbe de variation du coefficient d'absorption α_ν en fonction de la fréquence. Dans le cas des solutions fluorescentes l'étalement spectral de la bande d'absorption rend aisée cette détermination, mais par suite du passage par des états intermédiaires oscillants la formule ne peut plus être rigoureuse.

D'autre part on ne connaît pas en général le coefficient g , rapport des probabilités *a priori* des deux états considérés, ou d'après les principes de la statistique quantique, des degrés de multiplicité de ces états.

J'ai pourtant essayé d'appliquer la formule (27) à la fluorescéine en solution aqueuse ; la détermination spectrophotométrique de la courbe d'absorption m'a donné (en admettant que $g = 1$)

$$\tau_0 = 0,65 \cdot 10^{-8} \text{ sec.}$$

Nous verrons que cette valeur est voisine de la vraie valeur.

§ 19. **Etats métastables. Phosphorescence.** — Lorsqu'un état activé peut être atteint directement, à partir de l'état normal, par absorption de lumière, réciproquement le retour à l'état normal est possible par émission spontanée de lumière. Mais il existe des états activés, dits *métastables*, pour lesquels aucune transformation de ce genre n'est possible ; le retour à l'état normal ne peut alors se produire que par interaction avec d'autres molécules (désactivation induite) ou par passage intermédiaire par un autre état activé d'énergie interne plus grande. L'existence de ces états métastables, prévues théoriquement par Bohr, comme conséquence du principe de correspondance, a été démontrée expérimentalement dans plusieurs cas (hélium, mercure,...). Tous les principes de sélection en spectroscopie expriment d'ailleurs l'impossibilité de certaines transformations quantiques par rayonnement.

Il peut arriver qu'une molécule qui vient de passer dans un premier état activé a par absorption de lumière, subisse, soit spontanément, soit par réaction avec d'autres molécules, une transformation l'amenant dans un état α métastable, ou même complètement stable, à partir duquel le retour à l'état normal ne soit possible qu'en repassant par le premier état activé a ou par un état analogue, d'énergie interne un peu supérieure à celle de l'état α . Une molécule ayant atteint un tel état y subsistera jusqu'à ce qu'une cause externe, choc ou rayonnement, lui apporte l'énergie ϵ , nécessaire à son retour dans l'état activé primaire, d'où elle pourra revenir à l'état normal en émettant un quantum de lumière. Si cette énergie ϵ n'est pas trop grande elle pourra être fournie par l'énergie thermique du milieu ; la substance considérée donnera lieu alors à deux photoluminescences, une fluorescence directe, et une fluorescence retardée par le passage dans l'état α . La durée séparant en moyenne l'absorption et l'émission pour cette seconde photoluminescence dépendra essentiellement de la rapidité avec laquelle le milieu fournira l'in-

crément d'énergie ε ; elle sera par suite d'autant plus grande que la température sera plus basse, tendant vers l'infini au zéro absolu. Cette luminescence aura donc les caractères des phosphorescences typiques, dont nous obtenons ainsi une interprétation théorique (Jean Perrin), qui peut être représentée par le schéma suivant, où pour simplifier nous n'avons pas fait intervenir d'états d'oscillation. On peut remarquer que si l'état α est stable, la phosphorescence sera une véritable réaction photochimique réversible.



Fig. 4.

La vie moyenne de la molécule dans l'état intermédiaire est sans rapport avec le phénomène d'émission lumineuse ; il n'y aura donc en général, dans une phosphorescence, aucune relation entre la durée d'émission et le rendement lumineux. Notamment une élévation de température peut diminuer beaucoup la durée d'émission sans modifier sensiblement le rendement ; et si l'élévation de température est produite, après une excitation, en un temps très bref vis-à-vis de la durée d'émission, on observera le phénomène de la thermoluminescence, qui caractérise le plus aisément une phosphorescence.

§ 20. Distinction théorique entre fluorescence et phosphorescence. — Ainsi le caractère expérimental que nous avons adopté pour distinguer les phosphorescences des fluorescences, à savoir l'augmentation indéfinie de la durée d'émission aux basses températures, a une signification théorique simple, que nous pouvons résumer par les énoncés suivants :

Toute photoluminescence correspond à un cycle de transformations quantiques des molécules, ou groupements sensibles, excités.

Lorsque toutes ces transformations n'empruntent de façon essentielle aucune énergie au milieu, et que tous les états traversés sont susceptibles de transformation spontanée par émission lumineuse, le phénomène est une fluorescence.

Si, au contraire, les molécules transformées passent, entre l'absorption et l'émission, par un état intermédiaire stable ou métastable, et ne peuvent plus alors atteindre l'état d'émission sans recevoir du milieu un certain incrément d'énergie, il y a phosphorescence.

La durée d'une fluorescence est la durée même de l'émission élémentaire ondulatoire (longueur des trains d'ondes) et ne doit varier en première approximation que proportionnellement au rendement lumineux, tandis que la durée d'une phosphorescence est sans relation directe avec ces grandeurs et n'a aucune signification fondamentale simple.

CHAPITRE III

Induction moléculaire.

§ 21. L'optimum de fluorescence des solutions. — On sait depuis les premiers travaux de Stokes sur la fluorescence, que l'intensité lumineuse émise par une solution d'une substance fluorescente contenue dans un récipient donné, et soumise à un éclairage fixe, passe par un maximum quand on fait croître la concentration de la substance dissoute. Nulle pour les concentrations infiniment petites, elle croît d'abord avec la concentration, jusqu'à une concentration optimum dépendant du récipient choisi, puis décroît ensuite pour redevenir pratiquement nulle aux très fortes concentrations.

Jean Perrin a montré que ces variations traduisent une décroissance continue du pouvoir fluorescent spécifique Φ , rapporté à l'unité de masse, de la substance dissoute, quand la concentration augmente. Une étude expérimentale quantitative m'a permis de trouver qu'en général cette décroissance suit approximativement une loi exponentielle ⁽¹⁾.

$$(1) \quad \Phi = \Phi_0 e^{-kc}.$$

Connaissant le pouvoir fluorescent spécifique Φ du corps dissous, on a immédiatement le pouvoir fluorescent φ de la

(1) S. J. Wawilow a montré qu'il se produit une anomalie aux faibles concentrations, et que l'on obtient une meilleure approximation par la loi curieuse :

$$\begin{aligned} \Phi &= \Phi_0 e^{-k(c-c_0)} && \text{pour } c \geq c_0 \\ \Phi &= \Phi_0 && \text{pour } c < c_0 \end{aligned}$$

Nous négligerons ici cette correction, souvent peu importante.

solution (rapporté à l'unité de volume) par la relation.

$$(2) \quad \varphi = c\Phi = \Phi_0 c e^{-kc}.$$

Ce pouvoir fluorescent φ passe par un maximum pour la concentration :

$$(3) \quad c_m = \frac{1}{k},$$

qui sera la concentration optimum pour un élément de solution infiniment petit. Ceci donne une signification simple de la constante k , qui permet d'écrire la formule (1).

$$(4) \quad \Phi = \Phi_0 e^{-\frac{c}{c_m}}.$$

§ 22. **Désactivation induite par résonance et transfert d'activation.** — Pour expliquer la décroissance du pouvoir fluorescent spécifique quand la concentration augmente, il faut admettre qu'une molécule activée de la substance fluorescente, insensible pourtant à la présence de nombreuses molécules du solvant, a une probabilité plus grande de se désactiver sans émission, lorsque dans son voisinage se trouve une molécule ordinaire de même espèce. L'énergie disponible doit apparaître, lors d'une telle désactivation, sous forme d'énergie cinétique, communiquée par une sorte de percussion répulsive, aux deux molécules en jeu.

L'analogie des molécules excitées avec des oscillateurs électromagnétiques, permet de concevoir la raison d'être de ces forces répulsives (Jean Perrin). Si dans le voisinage d'un circuit oscillant excité se trouve placé un circuit oscillant synchrone, un courant induit important prendra naissance dans ce deuxième circuit et des forces électromagnétiques de répulsion se produiront entre le circuit inducteur et le circuit induit.

Il doit se produire un phénomène analogue entre deux oscillateurs moléculaires de même période, en résonance,

dont l'un se trouve excité, et l'analogie classique suggère que la possibilité d'un transfert d'énergie d'un oscillateur à l'autre, doit être une condition nécessaire pour que l'énergie disponible puisse être transformée en énergie cinétique.

La nature discontinue des transformations quantiques imposera seulement que dans chaque cas une des deux éventualités possibles, *transfert d'activation ou désactivation induite*, se réalise totalement et sans partage de l'énergie d'activation.

§ 23. **Résonance entre molécules différentes.** — L'identité chimique des deux molécules en présence n'est pas nécessaire pour qu'une désactivation induite se produise. Il suffit que les molécules soient en résonance, c'est-à-dire aient des fréquences d'activation peu différentes, ce qui se traduira par des bandes d'absorption voisines dans le spectre. On peut effectivement constater (Jean Perrin [21]) que l'introduction dans une solution d'une substance fluorescente, d'une matière colorante (fluorescente ou non) ayant une bande d'absorption voisine, diminue le pouvoir fluorescent spécifique de la première substance (compte tenu de l'absorption supplémentaire des lumières incidente et réémise).

Le transfert d'activation entre deux molécules différentes se traduit d'ailleurs par les fluorescences sensibilisées observées par Franck et Cario dans les gaz, et qui existent probablement aussi dans les liquides, quoiqu'elles y soient plus difficiles à déceler.

§ 24. **Chocs de seconde espèce sur électrons libres.** — Un mode différent de désactivation induite sans émission avait été considéré théoriquement par Klein et Rosseland. Puisque l'on observe qu'un choc électronique d'énergie suffisante peut activer un atome ou une molécule (Franck et Hertz), tout ou partie de l'énergie cinétique de l'électron étant absorbée par l'activation, réciproquement un électron qui vient

passer au voisinage d'une molécule activée doit pouvoir la désactiver, son énergie cinétique se trouvant augmentée de l'énergie d'activation libérée. Et, comme nous l'avons dit, ces deux mécanismes inverses, désignés sous les noms de *chocs de première et de deuxième espèce*, doivent avoir une égale importance dans un système en équilibre thermique.

Bien que le mot choc ne soit pas très heureux pour des phénomènes d'induction qui se produisent à des distances très supérieures aux diamètres ordinaires de choc élastique, on étend souvent ces noms de chocs de première et de deuxième espèce à tous les phénomènes inverses d'activation et de désactivation par interaction entre systèmes matériels (molécules, atomes ou électrons). Il convient alors de désigner, avec Christiansen, le transfert d'activation sous le nom de choc de *troisième espèce*, pour le bien distinguer des deux autres types.

L'existence de la désactivation par électron libre paraît théoriquement certaine, mais n'a pas pu être encore prouvée expérimentalement. Nous allons voir qu'il est facile de mettre en évidence un phénomène analogue dans les solutions fluorescentes.

§ 25. *Inhibiteurs incolores. Induction forcée.* — Certaines substances tout à fait *incolores*, introduites dans une solution fluorescente diminuent fortement le rendement lumineux, sans qu'il se produise d'ailleurs aucune réaction chimique (Pinnow [23], F. Perrin [15], M. Privault [25]).

Par exemple si l'on ajoute des quantités croissantes d'iodure de potassium à une solution aqueuse de fluorescéine alcaline, on voit diminuer peu à peu, et presque jusqu'à zéro, le pouvoir fluorescent, alors que d'autres sels, le chlorure de potassium par exemple, sont absolument sans action. La solution saturée en iodure n'a plus qu'une fluorescence très faible, et pourtant la courbe d'absorption de la fluorescéine dissoute est restée tout à fait la même, ce qui est le

meilleur indice de l'absence de modification chimique. Il suffit d'ailleurs de diluer fortement la solution, pour voir réapparaître aussitôt une fluorescence brillante. La diminution de pouvoir fluorescent résulte donc encore dans ce cas d'une désactivation induite des molécules activées; aucune condition de résonance n'étant nécessaire ce phénomène peut être appelé *induction forcée*.

L'iodure de potassium agit d'une façon analogue sur toutes les substances fluorescentes, et cette propriété d'inhiber les fluorescences les plus diverses est possédée par un grand nombre de substances. Citons parmi les sels : les iodures, les sulfures, les sulfocyanures, les hydrosulfites, alors que les nitrates, les sulfates, etc..., sont sans actions; les chlorures et bromures, peu ou pas actifs en milieu alcalin, agissent fortement en milieu acide (par exemple sur le sulfate de quinine). De même parmi les substances organiques, les phénols, les amines nucléaires, les dérivés sulfo-, iodo-, et nitro-, sont de puissants inhibiteurs, tandis que les alcools, les cétones, etc..., sont sans action. D'une façon générale, j'ai montré que ce sont les composés « antioxygènes » qui jouissent de cette propriété.

J'ai observé que la viscosité du milieu intervient de façon importante dans l'action de tous ces inhibiteurs, qui, à concentration égale agissent beaucoup moins en milieu très visqueux, dans la glycérine froide par exemple. Ceci s'explique facilement par le ralentissement des diffusions. Dans un milieu très visqueux une molécule de la substance fluorescente qui n'a pas dans son voisinage immédiat, au moment de son activation, une molécule inhibitrice, n'aura aucune chance d'être désactivée par une telle molécule. Au contraire dans un milieu peu visqueux, et même pour une concentration assez faible de l'inhibiteur, une molécule excitée aura une forte chance d'être approchée de très près, et par suite désactivée, par une molécule inhibitrice avant d'avoir réémis un quantum de lumière, car l'agitation thermique produira

des déplacements relatifs très rapides des molécules dissoutes.

Les molécules ou ions inhibiteurs incolores ont comme caractère commun d'être très oxydables, c'est-à-dire de perdre aisément un électron. Lorsqu'un tel électron peu lié se trouve au voisinage d'une molécule activée, il doit pouvoir être projeté, comme le serait un électron libre selon le mécanisme de Klein et Rossland, l'énergie d'activation servant d'abord à l'arracher à son support (ionisation) puis à lui communiquer une certaine vitesse.

La principale différence de ce phénomène de désactivation par ionisation et des chocs de seconde espèce par électron libre, sera l'existence d'un seuil, une énergie d'activation au moins égale à l'énergie d'ionisation de l'inhibiteur étant nécessaire. J'ai par exemple observé que la nitro-benzine en milieu neutre diminue fortement les fluorescences correspondant à une fréquence moyenne supérieure à celle de la lumière jaune-vert, tandis qu'elle est tout à fait sans action sur les fluorescences correspondant à des fréquences moyennes inférieures à cette limite, notamment sur les fluorescences rouges du bleu fluorescent et de la chlorophylle.

§ 26. **Conversion interne de l'activation.** — Il est probable que la plupart des mécanismes de désactivation par interaction entre deux molécules, peuvent se produire aussi entre deux parties de la molécule activée elle-même; il y aura alors désactivation par conversion interne de l'énergie d'activation en énergie d'oscillation, d'ionisation ou de dissociation. C'est ainsi qu'on pourra comprendre que beaucoup de matières colorantes soient peu ou pas fluorescentes dans toutes conditions. Par exemple la grande différence de rendement lumineux entre la fluorescéine et l'érythrosine (tétraiodofluorescéine) me paraît due à la présence dans les molécules de cette dernière substance d'ions iode, qui désactivent la molécule par autoionisation dès qu'elle vient d'être activée.

On a ici un mécanisme tout à fait analogue au mécanisme de conversion interne des rayons X dans les atomes excités (Pierre Auger).

Le transfert d'activation peut également se produire dans l'intérieur d'une seule molécule, et donner lieu à des *fluorescences sensibilisés internes*. C'est ce qui expliquera, comme nous le verrons, qu'une même bande d'émission puisse être excitée par plusieurs bandes d'absorption. La chlorophylle nous en donnera un exemple remarquable.

CHAPITRE IV

Polarisation de la fluorescence des solutions.

§ 27. — La polarisation d'une lumière de fluorescence émise par un milieu isotrope ⁽¹⁾ a d'abord été observée dans le cas de gaz (résonance des vapeurs métalliques monoatomiques Hg, Na, ..., puis fluorescence de la vapeur d'iode), et bien que la fluorescence des liquides soient connue depuis beaucoup plus longtemps, on a cru jusqu'à ces dernières années que la lumière qu'ils réémettent était toujours complètement dépolarisée.

En fait, comme l'a découvert F. Weigert [31], la lumière émise par une solution fluorescente excitée par un rayonnement dirigé (polarisé ou non) est en général partiellement polarisée. Cette polarisation est très faible dans le cas des substances fluorescentes brillantes dissoutes dans un solvant peu visqueux (fluorescéine dans l'eau), ce qui explique qu'on ait pu l'ignorer si longtemps, mais elle est au contraire importante pour les solutions peu fluorescentes (érythrosine dans l'eau) et pour presque toutes les solutions fluorescentes très visqueuses (fluorescéine dans la glycérine).

§ 28. **Observation.** — Pour prouver l'existence d'une polarisation partielle véritable de la lumière de fluorescence d'une solution, il faut naturellement éviter qu'elle ne soit mélangée de lumière diffusée toujours presque totalement

(1) Il ne sera pas ici question des polarisations observées dans le cas de certains cristaux biréfringents fluorescents (chlorure double d'uranyle et d'ammonium, platinocyanure de magnésium, rubis, etc. ...) et qui semblent résulter essentiellement de l'anisotropie du milieu.

polarisée (effet Tyndall). On y arrive en général aisément, car la différence de situation dans le spectre des bandes d'absorption et d'émission d'une solution fluorescente permet le plus souvent de trouver des filtres colorés complémentaires, c'est-à-dire formant par leur réunion un écran complètement opaque, qui laissent passer l'un une lumière excitatrice et l'autre la lumière de fluorescence ; en plaçant deux tels filtres respectivement sur le trajet des rayons excitateurs incidents et sur celui des rayons réémis observés, la lumière simplement diffusée est complètement supprimée par absorption dans le deuxième filtre. Si la fluorescence n'est pas très faible et si la solution a été soigneusement filtrée (ou centrifugée), l'intensité de la lumière diffusée est d'ailleurs en général négligeable, et la polarisation observée sans l'interposition de filtres colorés ne diffère que très peu de la polarisation véritable de la fluorescence (moins de 1 o/o en valeur absolue). D'autre part, il faut aussi éviter que la lumière de fluorescence que l'on veut étudier traverse obliquement une surface de réfraction (surface du liquide ou paroi du récipient,...) car une telle réfraction, qui polarise partiellement une lumière naturelle, pourrait être la cause de la polarisation observée.

En prenant les précautions que je viens d'indiquer, il suffit presque toujours d'observer la fluorescence d'une solution à travers un polariscope de Savart convenablement orienté pour constater avec certitude, par l'apparition d'un système de franges à l'infini, une polarisation plus ou moins forte de la lumière réémise par fluorescence ⁽¹⁾.

(1) Le polariscope à franges de Savart est l'appareil le plus sensible pour déceler une polarisation partielle. L'observation se fait le plus aisément à l'œil nu, mais il faut avoir soin, pour voir les franges avec le maximum de netteté, d'accommoder à l'infini (et non sur la cuve contenant la solution fluorescente). On observe ainsi sans difficulté et sans doute possible, même des polarisations de l'ordre de 1 o/o, du moins si l'intensité est suffisante et la couleur convenable (milieu du spectre visible).

Dans le cas des solutions visqueuses de matières colorantes, de fluorescéine par exemple, dans la glycérine, la polarisation est assez importante pour être mise en évidence simplement par les fortes variations d'intensité qui se produisent quand on regarde la fluorescence à travers un nicol analyseur que l'on fait tourner sur lui-même. J'ai même dans ce cas réussi à rendre visible, pour tout un amphithéâtre l'anisotropie de l'émission de fluorescence corrélative de sa polarisation, en excitant la solution fluorescente (servant en somme d'analyseur) au moyen d'un faisceau de lumière d'intensité et de section constantes, polarisé au moyen d'un nicol tournant régulièrement autour de son axe (1 tour par seconde environ); la lumière réémise dans une direction perpendiculaire subit alors de fortes variations périodiques d'intensité (tandis qu'elle apparaît tout à fait constante pour une solution de fluorescéine dans l'eau).

§ 29. **Mesures.** — L'étude quantitative des polarisations ainsi constatées exige, en plus des précautions déjà indiquées, que l'on évite toute cause pouvant altérer le caractère de polarisation de la lumière de fluorescence sur son parcours entre les molécules excitées et le polarimètre servant aux mesures. Notamment on ne devra pas employer les solvants liquides ou solides doués de pouvoir rotatoire (sirop de sucre) ou de biréfringences (verres « trempés » ou résines synthétiques ayant des tensions internes, colloïdes anisotropes, etc...), et si l'on observe à travers la paroi transparente d'une cuve on devra s'assurer que cette paroi n'a pas de biréfringence notable. Enfin les mêmes précautions doivent être prises pour la lumière excitatrice dont on doit connaître exactement l'état de polarisation.

Nous supposerons toujours dans ce mémoire l'excitation de la fluorescence produite par un faisceau homogène de lumière parallèle polarisée ou non. L'observation pourra se faire dans différentes directions par rapport au faisceau

excitateur, de préférence en utilisant des cuves ayant une face plane normale à la direction d'excitation et une autre normale à celle d'observation. Notamment pour étudier la lumière réémise perpendiculairement au faisceau excitateur, le dispo-

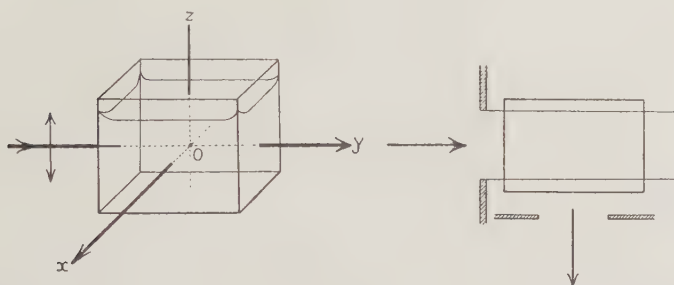


Fig. 5.

sitif le plus simple consiste à mettre la solution dans une cuve parallélépipédique en glaces transparentes, recevant la lumière incidente normalement à une de ses faces, et à observer normalement à travers une deuxième face perpendiculaire à la première (figure 5).

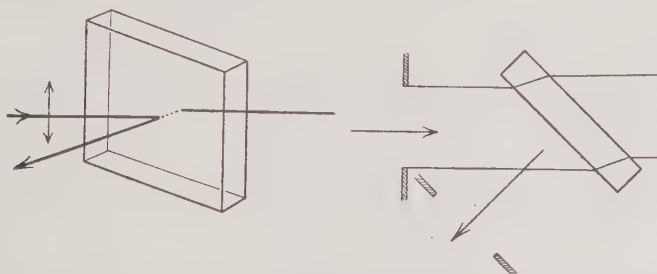


Fig. 6.

Ce mode d'observation n'est utilisable que pour les solutions très étendues peu absorbantes. L'étude des solutions concentrées qui absorbent fortement la lumière excitatrice ne peut être faite qu'en observant la solution par la face même par laquelle on l'éclaire. L'observation se fera toujours normalement à la face utilisée, le faisceau excitateur pouvant

sans inconvénient avoir une incidence oblique s'il est complètement polarisé dans le plan d'incidence (ou dans le plan perpendiculaire) car alors sa polarisation ne sera pas altérée par la réfraction (figure 6) ⁽¹⁾.

Les seuls états de polarisation que l'on ait à étudier, pour la fluorescence des liquides, sont des polarisations linéaires partielles d'orientation connue *a priori*, qui peuvent être caractérisée comme nous le ferons toujours, par la valeur du taux de polarisation défini par la relation :

$$(1) \quad p = \frac{I_M - I_m}{I_M + I_m}.$$

I_M et I_m étant les intensités maximum et minimum de vibration pour les divers azimuths autour de la direction d'émission considérée. Le taux de polarisation est compris entre 0 (lumière naturelle) et 1 (lumière polarisée complètement); on l'évalue souvent aussi en pour cent, en multipliant par 100 la valeur de p . Divers polarimètres permettent de déterminer le taux de polarisation d'un faisceau lumineux; celui de Cornu se recommande pour la mesure des fortes polarisations, tandis que pour celles des polarisations faibles, il est préférable d'utiliser un polariscope de Savart précédé d'un compensateur d'Arago (pile de glaces d'inclinaison variable).

Le principe de symétrie et la polarisation de la fluorescence.

§ 30. — On sait que les expériences de Wiener sur les ondes stationnaires produites par la superposition des ondes incidentes et réfléchies lorsqu'un faisceau de lumière polarisée vient frapper un miroir sous l'incidence de 45°, ont montré que l'excitation de la fluorescence des solutions (comme d'ailleurs l'impression photographique), est due au champ électrique oscillant des ondes lumineuses, tandis que le champ

(1) Dispositif utilisé par W. L. Lewschin [7].

magnétique est sans action. L'étude expérimentale de la polarisation de la lumière de fluorescence émise par les milieux isotropes, discutée du point de vue du principe de symétrie de P. Curie, met en évidence un ensemble de caractères généraux, qui confirment et précisent ce fait.

Nous considérerons un petit élément de solution fluorescente entourant un point O que nous prendrons comme origine d'un système d'axes rectangulaires $Oxyz$, et nous supposons cet élément de solution éclairé de façon homogène par un pinceau de lumière parallèle se propageant suivant l'axe Oy (figure 5). A une distance suffisamment grande l'élément fluorescent considéré pourra être assimilé à une source ponctuelle émettant des faisceaux d'intensité et de polarisation diverses dans les différentes directions, ou, ce qui est équivalent, émettant des ondes sphériques à la surface desquelles l'intensité et l'état de polarisation varient, de façon continue, d'un point à un autre.

Nous allons chercher, pour les différents états de polarisation du faisceau exciteur, quelles conditions imposent, à une telle réémission anisotrope, le principe de symétrie, suivant que l'on suppose ou non une action exclusive du champ électrique oscillant *local*. Nous montrerons en même temps, quelles relations supplémentaires résultent de l'hypothèse que la lumière de fluorescence est émise par un ensemble d'oscillateurs indépendants, placés dans un milieu transparent isotrope.

§ 31. **Excitation en lumière rectiligne.** — Un rayon de lumière polarisé linéairement possède deux plans de symétrie perpendiculaires de caractère un peu différent :

1^o Le *plan de vibration*, — qui passe par le rayon et contient le champ électrique, — est à tout instant de la vibration lumineuse un plan de symétrie véritable.

2^o Le *plan de polarisation*, — qui contient le rayon et le champ magnétique, — n'est un plan de symétrie qu'en

moyenne et seulement si l'on n'a pas à considérer la phase de la vibration lumineuse.

Aucune relation de phase n'étant possible entre la source de la lumière excitatrice et le milieu fluorescent, l'onde réémise aura nécessairement ces deux plans comme plan de symétrie. En supposant le champ électrique du faisceau exciteur dirigé suivant l'axe Oz , les plans de symétrie de l'onde de fluorescence seront ainsi les plans Oyz (plan de vibration) et Oxy (plan de polarisation).

Si de plus le champ électrique local intervient seul dans l'excitation, la direction Oz de ce champ sera un axe de révolution pour l'onde de fluorescence, qui aura la symétrie d'un cylindre de révolution.

On voit donc que si la fluorescence est due à la seule action du champ électrique oscillant local de l'onde incidente, les conditions de symétrie imposent que pour un petit élément de solution excitée par un faisceau parallèle de lumière polarisée linéairement (de façon totale) :

1^o La lumière de fluorescence émise dans la direction du champ électrique exciteur doit être rigoureusement non polarisée.

2^o Dans toute autre direction la lumière réémise peut avoir une polarisation linéaire partielle, le plan de vibration électrique maximum ou minimum passant par la direction du champ électrique exciteur.

3^o Le taux de polarisation et l'intensité de lumière réémise dans les diverses directions, ne doivent dépendre que de l'angle fait par le rayon considéré avec la direction du champ électrique de l'onde incidente, dont l'azimut de propagation ne doit pas intervenir.

Ces règles se vérifient effectivement pour tous les milieux isotropes fluorescents gazeux, liquides, ou solides. Il est d'ailleurs conforme aux conceptions électroniques que le

champ électrique de l'onde incidente intervienne seul dans l'excitation de la fluorescence. L'action secondaire du champ magnétique de l'onde sur un électron d'abord ébranlé par le champ électrique (et d'où résulte la pression de radiation) paraît en effet devoir être sans action notable sur les conditions d'absorption de la lumière, au moins dans le domaine optique ordinaire ⁽¹⁾. Il faut cependant observer que ce champ magnétique, ou les dérivées spatiales du champ électrique (gradient ou rotationnel) doivent jouer un rôle dans certains mécanismes d'absorption, comme le prouve l'existence du dichroïsme circulaire de certains corps doués de pouvoir rotatoire; mais aucun phénomène de fluorescence n'a encore mis en évidence une telle influence.

§ 32. Emission par un ensemble d'oscillateurs indépendants. — Nous devons maintenant développer les conséquences, au point de vue polarisation et anisotropie d'intensité, de l'hypothèse d'après laquelle la lumière de fluorescence est émise par un ensemble de sources pratiquement ponctuelles en très grand nombre (molécules) réparties au hasard dans le vide, ou dans un milieu isotrope transparent, et qui, excitées indépendamment par la lumière incidente, réémettent des ondes sphériques sans relation de phase entre elles.

Nous admettrons, ce qui en fait semble très général, que les sources élémentaires sont des oscillateurs purement *élec-*

(1) Dans le domaine des rayons X le champ magnétique de l'onde incidente intervient au contraire dans certaines actions sur la matière (effet photoélectrique). L'action d'une onde polarisée n'est plus alors de révolution autour du vecteur électrique; la quantité de mouvement du rayonnement incident, associée à l'existence de son champ magnétique, crée dans la direction de propagation une dissymétrie qui cesse d'être négligeable, et qui se manifeste dans le cas de l'effet photoélectrique par un déplacement vers l'avant des directions d'émission.

triques (sans moment magnétique oscillant) ⁽¹⁾. Nous n'aurons ainsi à considérer pour une source de fréquence ν , que les composantes de son moment électrique variable, données par des expressions de la forme :

$$(2) \quad \begin{cases} e_x = a_x \cos (2\pi\nu t + \varphi_1) \\ e_y = a_y \cos (2\pi\nu t + \varphi_2) \\ e_z = a_z \cos (2\pi\nu t + \varphi_3) \end{cases}$$

qui définissent l'ellipse de vibration de l'onde sphérique émise.

Pour un ensemble de tels oscillateurs, les composantes des champs électrique et magnétique à grande distance, qui déterminent le rayonnement, s'ajoutent simplement; l'onde émise au total, correspond donc à la vibration électrique résultante :

$$(3) \quad \begin{cases} E_x = \Sigma e_x = \Sigma a_x \cos (2\pi\nu t + \varphi_1) \\ E_y = \Sigma e_y = \Sigma a_y \cos (2\pi\nu t + \varphi_2) \\ E_z = \Sigma e_z = \Sigma a_z \cos (2\pi\nu t + \varphi_3) \end{cases}$$

Les diverses sources élémentaires étant supposées sans relation de phase entre elles, les intensités d'oscillation de ces composantes seront les sommes des intensités partielles :

$$(4) \quad L_x = \Sigma a_x^2, \quad L_y = \Sigma a_y^2, \quad L_z = \Sigma a_z^2.$$

Mais pour un ensemble quelconque d'oscillateurs il pourra en général subsister des relations de phase entre les trois composantes résultantes E_x, E_y, E_z . Il n'en sera cependant pas ainsi dans le cas de l'ensemble des oscillateurs d'un milieu isotrope fluorescent excité par un faisceau parallèle

⁽¹⁾ La nutation rapide du moment magnétique d'un atome, due à un champ magnétique intense (effet Zeeman), doit produire une émission par oscillateur magnétique dans l'extrême infra-rouge.

de lumière polarisée linéairement suivant Oz , puisque les plans Oxy et Oyz sont alors des plans de symétrie.

On voit de plus que le plan Ozx perpendiculaire au faisceau excitateur sera aussi un plan de symétrie pour l'onde de fluorescence, et ceci indépendamment de toute hypothèse sur l'action possible du champ magnétique de l'onde incidente sur les oscillateurs électriques du milieu fluorescent. Une telle action, si elle existait, ne pourrait donc se traduire par aucune asymétrie de l'onde de fluorescence entre l'avant et l'arrière par rapport à la direction d'excitation, telle qu'on en observe dans le cas de l'effet photoélectrique.

Les trois intensités L_x, L_y, L_z suffisent pour déterminer complètement le taux de polarisation et l'intensité de la lumière de fluorescence émise dans une direction quelconque. Notamment les taux de polarisation des faisceaux émis suivant les axes Ox, Oy, Oz , ont pour valeurs :

$$(5) \quad p_x = \frac{L_z - L_y}{L_z + L_y}, \quad p_y = \frac{L_z - L_x}{L_z + L_x}, \quad p_z = \frac{L_x - L_y}{L_x + L_y}$$

Nous avons vu qu'expérimentalement la polarisation p_x du faisceau émis dans la direction du vecteur électrique de l'onde excitatrice, est toujours rigoureusement nulle. Pour qu'il en soit ainsi il faut que :

$$(6) \quad L_y = L_x$$

et cette condition suffit pour que l'axe Oz soit un axe de révolution pour l'onde de fluorescence, comme il doit être si l'excitation est uniquement due au champ électrique local. Du fait que :

$$(7) \quad p_z = 0$$

résulte ainsi l'égalité :

$$(8) \quad p_x = p_y = p,$$

p étant le taux de polarisation d'un faisceau quelconque réémis perpendiculairement à l'axe Oz . Et cette valeur p caractérise alors entièrement la polarisation et l'anisotropie de l'onde de fluorescence.

Enfin, pour que la loi de Knoblauch soit vérifiée, dans toutes conditions d'observation, il faut que les intensités de vibration L_x , L_y , L_z soient proportionnelles à l'intensité de la lumière excitatrice polarisée, et que par suite les polarisations des faisceaux de fluorescence soient indépendantes de cette intensité, ce que vérifie très exactement l'expérience.

§ 33. **Excitation en lumière naturelle.** — Les éléments de symétrie du faisceau excitateur sont dans ce cas, un axe de révolution suivant sa direction de propagation Oy , et les plans passant par cet axe comme plan de symétrie. En outre, si le champ électrique agit seul, l'onde de fluorescence devra être symétrique par rapport au plan Ozx , perpendiculaire au faisceau excitateur. C'est bien ce qui se vérifie.

Une extension immédiate de la loi de Knoblauch permet d'ailleurs de déduire quantitativement les caractères de l'onde de fluorescence excitée par une lumière naturelle de ceux observés en lumière polarisée. Cette loi exprime en somme que le milieu fluorescent n'est pas modifié appréciablement par un éclairage d'intensité réalisable ; il suffit d'admettre qu'en conséquence des ondes excitatrices superposées, n'ayant aucune relation de phase, agissent de façon indépendante, même si leurs états de polarisation ne sont pas identiques, les ondes de fluorescence correspondantes se superposant sans interférence (addition des intensités). Une onde de lumière naturelle peut en effet être considérée comme formée par la superposition de deux ondes de même direc-

tion de propagation, polarisées linéairement dans deux plans perpendiculaires, les plans Oxy et Oyz par exemple. Nous désignerons par des lettres non accentuées ($L, p, \dots$) les quantités relatives à une excitation d'intensité 1 polarisée suivant Oz , et par les mêmes lettres accentuées ($L', p', \dots$) les quantités correspondantes pour une lumière excitatrice naturelle d'intensité totale 2. En ajoutant les intensités L des composantes de vibrations relatives aux deux ondes polarisées constituant l'onde excitatrice non polarisée, on obtient de suite :

$$(9) \quad L_x = L'_x = L_x + L_z, \quad L'_y = 2L_y,$$

formules dont on déduit par un calcul simple que :

$$(10) \quad \begin{cases} p'_x = p'_z = \frac{p'_x + p_z - 2p'_x p_z}{2 - (p_x + p_z)}, & p'_y = 0, \\ I'_x = I'_z = I_x + I_z, & I'_y = 2I_y. \end{cases}$$

Et, puisqu'en fait on a toujours $p_z = 0$, ces formules se réduisent à :

$$(11) \quad p' = \frac{p}{2 - p}, \quad I' = I(2 - p),$$

p' et I' désignant le taux de polarisation et l'intensité d'un faisceau de fluorescence émis perpendiculairement à la direction de propagation du faisceau exciteur non polarisé. Ces dernières formules ont été obtenues et vérifiées expérimentalement par S. J. Wawilow et W. L. Lewschin [9].

Enfin on trouve aisément dans ce cas les caractéristiques d'un faisceau réémis dans une direction faisant un angle quelconque avec le faisceau exciteur.

Le taux de polarisation p de la lumière de fluorescence émise à angle droit du vecteur électrique d'une onde excitatrice polarisée linéairement, est le taux maximum que l'on

puisse observer pour la solution fluorescente considérée; la connaissance de sa valeur, que nous adopterons comme mesure de la *polarisation de fluorescence* de la solution considérée, permet de calculer le taux de polarisation et l'intensité relative de la lumière réémise par cette solution dans une direction quelconque pour une excitation polarisée ou non (le cas intermédiaire d'excitation par une lumière partiellement polarisée se traiterait sans difficulté).

§ 34. Valeur maximum et signe de la polarisation de fluorescence des solutions. — En plus des relations que nous venons de discuter, et qui sont imposées par des conditions de symétrie, l'étude de la fluorescence d'un grand nombre de solutions, a mis en évidence les deux règles suivantes, vérifiées sans exception jusqu'ici, mais qui n'apparaissent pas nécessaires :

Le faisceau excitateur étant polarisé linéairement :

1° Comme dans le cas de la lumière simplement diffusée pour toute direction d'observation, c'est toujours le plan de vibration lumineuse maximum, et jamais celui de vibration minimum, qui passe par le vecteur électrique de l'onde excitatrice.

2° Tandis qu'avec les vapeurs monoatomiques on observe souvent des polarisations presque totales de la lumière de résonance (taux voisin de 1), les solutions ne réémettent jamais une lumière dont le taux de polarisation dépasse un demi, cette valeur étant cependant souvent approchée.

Avec la convention de signe exprimée par les relations (5) et (8), on peut résumer ces deux règles en disant que la valeur p de la polarisation de fluorescence d'une solution est toujours positive et inférieure à un demi :

$$0 \leq p \leq \frac{1}{2}.$$

§ 35. **Excitation en lumière circulaire.** — D'après les conditions de symétrie, une substance fluorescente isotrope excitée par un faisceau de lumière polarisée circulairement, pourrait réémettre, dans une direction non perpendiculaire au faisceau excitateur, une lumière ayant une certaine ellipticité dans sa polarisation. Notamment dans la direction même du faisceau excitateur, la lumière de fluorescence pourrait avoir une polarisation circulaire, partielle ou totale.

De telles polarisations elliptiques et circulaires s'observent effectivement dans le cas des vapeurs monoatomiques (Na,...), mais jusqu'ici jamais dans le cas des fluorescences moléculaires (vapeurs ou solutions). Lorsqu'on excite une solution fluorescente par un faisceau de lumière circulaire la lumière réémise dans la direction du faisceau excitateur est toujours dénuée de toute polarisation, et dans les autres directions on n'observe que des polarisations linéaires partielles, d'ailleurs identiques à celles qu'on obtient en excitant la solution par un faisceau de lumière naturelle.

Autrement dit, dans le cas des solutions fluorescentes, il n'y a jamais, même pour une excitation en lumière circulaire, de relation de phase entre les composantes de la vibration résultante (suivant des axes déterminés par les conditions de symétrie) qui est donc toujours complètement caractérisée par les intensités L_x , L_y , L_z de ces composantes ⁽¹⁾.

L'inexistence d'oscillateurs circulaires dans les molécules fluorescentes est sans doute corrélative de l'absence d'effet Zeeman pour les raies d'absorption ou d'émission molécu-

(1) La théorie des caractères de polarisation de l'onde sphérique émise par un ensemble d'oscillateurs indépendants, a été étendue récemment par P. Soleillet [26] au cas général où subsistent des relations de phase entre les composantes d'ensemble de la vibration. Les applications nouvelles étant toutes du domaine des résonances dans les gaz, nous n'en parlerons pas ici.

laïres. Il y aurait lieu de rechercher si les bandes d'absorption de certains composés des éléments du groupe des terres rares, qui présentent un effet Zeeman (observable à basse température sur les bandes devenues très fines) ne donnent pas lieu à des fluorescences polarisées circulairement lorsqu'on les excite en lumière circulaire.

Influence qualitative de divers facteurs sur la polarisation de fluorescence.

§ 36. Volume éclairé et fluorescence secondaire. — Jusqu'ici nous avons supposé infiniment petit le volume de la solution fluorescente observée. Dans un volume fini, par suite de l'empiétement des bandes d'absorption et d'émission, une partie de la lumière de fluorescence est réabsorbée par la solution, ce qui produit une légère *fluorescence secondaire*, se superposant à la fluorescence primaire excitée par le faisceau incident.

La fluorescence secondaire étant excitée en chaque point par la lumière qui provient de toutes les autres parties éclairées de la solution ne peut être que peu ou pas polarisée. Sa superposition à la fluorescence primaire diminuera donc la polarisation observée.

Le coefficient d'absorption étant proportionnel à la concentration, on peut toujours, pour un volume donné, rendre négligeable la fluorescence secondaire en diminuant suffisamment la concentration. On constate effectivement que la polarisation, observée avec une cuve donnée, augmente quand la concentration diminue, et tend vers une limite, pratiquement atteinte, dans une cuve de quelques centimètres cubes (et de forme ramassée), pour des concentrations comprises entre 10^{-5} et 10^{-6} g./cm³.

Inversement, pour une concentration donnée, on peut

rendre négligeable la fluorescence secondaire, en utilisant un volume assez petit de solution (W. L. Lewschin [7]).

D'une façon générale, considérant une série de récipients homothétiques, on voit que l'importance relative de la fluorescence secondaire sera la même pour tous si l'on y met des solutions dont les concentrations soient inversement proportionnelles à leurs dimensions linéaires. En prenant des cuves très plates, il suffit même, de faire varier seulement l'épaisseur comme l'inverse de la concentration de la solution étudiée.

Dans le cas des solutions on arrive toujours ainsi aisément à maintenir négligeable la fluorescence secondaire, pour toute concentration.

§ 37. Influence véritable de la concentration. — En ayant soin, par la méthode que nous venons d'indiquer, d'éviter toute intervention de la fluorescence secondaire, on peut étudier la variation effective de la polarisation de fluorescence d'une solution en fonction de la concentration de la substance fluorescente. P. Pringsheim [4] et W. L. Lewschin [7] ont ainsi observé que la polarisation, constante aux grandes dilutions, commence à diminuer pour des concentrations de l'ordre de 10^{-4} g./cm³ et tend vers zéro aux fortes concentrations.

Nous discuterons ultérieurement la signification importante de cette décroissance.

§ 38. Longueurs d'onde d'observation et d'excitation. — La polarisation de la lumière de fluorescence est en général uniforme dans toute la bande d'émission, et par suite ne dépend pas de l'écran coloré choisi pour l'observation.

Cependant pour certaines substances (érythrosine,...) la bande d'émission comprend deux bandes partielles dont l'une correspond à une phosphorescence, qui devient assez durable, et relativement plus importante, à basse température (air liquide); la polarisation est alors différente pour ces

deux bandes (qui peuvent d'ailleurs empiéter l'une sur l'autre), et, sauf dans les milieux vitreux, nulle pour la bande de phosphorescence (P. Pringsheim [24]).

De même, lorsqu'on excite la fluorescence d'une solution par une lumière monochromatique, on constate que la polarisation varie peu ou pas tant que la longueur d'onde utilisée se trouve dans la bande principale d'absorption contigüe à la bande d'émission, mais que si l'excitation est produite par une lumière de longueur d'onde franchement plus courte, la polarisation prend souvent une valeur plus petite (W. L. Lewschin [7]).

Nous donnerons plus loin un exemple remarquable de ces variations pour lesquelles nous proposerons une interprétation théorique.

§ 39. **Viscosité et température.** — J'ai déjà dit que la polarisation des fluorescences est plus considérable dans les solvants de grande viscosité, et nous donnerons dans le prochain chapitre une théorie détaillée de cette influence prédominante et générale.

Il est difficile de modifier la viscosité d'une solution sans changer en même temps d'autres facteurs; cependant en prenant comme solvant des séries d'alcools de plus en plus visqueux, mais ayant par ailleurs des propriétés voisines, on constate que la polarisation varie dans le même sens que la viscosité (W. L. Lewschin [7]); elle tend vers une limite maximum (inférieure à 50 o/o) quand la viscosité augmente indéfiniment (solvant vitreux) et, sauf pour les substances peu fluorescentes, devient très petite (souvent moins de 10 o/o) quand la viscosité est faible (eau, benzine,...).

Lorsqu'on élève la température d'une solution, la polarisation diminue en premier lieu par suite de la diminution de viscosité; connaissant les variations de la polarisation en fonction de la viscosité, on peut cependant déterminer l'influence propre de la température. Mais, par suite de l'em-

piétement plus grand des bandes d'absorption et d'émission, la fluorescence secondaire doit avoir une importance rapidement croissante avec la température ; les mesures devraient donc être faites à chaud à des dilutions plus grandes que celles qui suffisent à la température ordinaire pour rendre négligeable la fluorescence secondaire. La diminution assez forte de la polarisation, due à l'élévation de température, pour des viscosités égales, que W. L. Lewschin avait déduite de ses mesures, me paraît par suite incertaine.

§ 40. **Insensibilité vis-à-vis des champs électrique et magnétique.** — L'action de ces champs sur la polarisation des lumières de résonance dans les gaz monoatomiques est comme on sait, considérable. Mais les champs que nous pouvons réaliser étant négligeables vis-à-vis des champs intramoléculaires, et ne pouvant par ailleurs produire qu'une orientation moyenne des molécules extrêmement faible aux températures usuelles, il était probable qu'un champ extérieur électrique ou magnétique n'aurait pratiquement pas d'influence sur la polarisation de fluorescence des solutions.

Cette insensibilité a été effectivement vérifiée par N. Kretzulesco, qui n'a observé aucune variation de polarisation en plaçant une solution glycérique ou aqueuse de fluorescéine dans un champ magnétique de 10 000 gauss, ou en créant un champ électrique de quelques milliers de volts par centimètre dans une solution isolante de bleu fluorescent dans la nitrobenzine.

CHAPITRE V

Théorie de la polarisation de fluorescence des solutions.

§ 41. — L'existence d'une certaine polarisation de la lumière de fluorescence réémise par un milieu isotrope, soumis à une excitation dirigée, peut facilement se comprendre. Nous avons vu en effet que les ondes associées à l'émission d'un photon doivent être polarisées, comme si elles étaient émises par un oscillateur rectiligne ou circulaire ; pour que la lumière émise au total ait une certaine polarisation, il suffit que ces oscillateurs ne soient pas distribués de façon isotrope à l'instant de leur excitation, et que cette anisotropie initiale subsiste au moins partiellement pendant la durée de l'émission.

Dans le cas d'atomes isolés (résonance des vapeurs métalliques), il semble que l'orientation, et, dans une certaine mesure la nature, de l'oscillateur qui se trouve excité lors d'une absorption, soient déterminées par la direction et l'état de polarisation de l'onde excitatrice, et qu'elles restent les mêmes au cours de l'émission, du moins si le gaz est sous une pression suffisamment faible pour qu'il ne se produise aucun choc pendant la vie moyenne de l'atome excité, et si aucun champ extérieur n'agit sur lui. Mais un tel oscillateur atomique est très mobile ; un champ magnétique faible, ou le simple passage d'un autre atome dans son voisinage, suffit à modifier complètement son orientation pendant la durée de l'émission, comme le prouve les diminutions de la polarisation observée quand la pression cesse d'être extrêmement

faible, ou qu'un champ magnétique notable est établi parallèlement à la direction d'observation.

Dans le cas d'une fluorescence moléculaire, il est au contraire naturel de penser qu'un oscillateur d'émission a une orientation déterminée dans la molécule à laquelle il est associé, mais que la probabilité d'excitation d'une molécule dépend de son orientation par rapport au rayonnement incident, comme en dépendrait l'énergie communiquée, selon la théorie classique, à un oscillateur électrique. Il existera encore ainsi une anisotropie dans un ensemble de molécules émettrices au moment de leur excitation ; mais les oscillateurs étant liés aux édifices moléculaires les suivront dans les rotations résultant de l'agitation thermique, et suivant l'importance de ces rotations pendant la durée d'émission la polarisation observée sera plus ou moins forte. La liaison des oscillateurs d'émission aux molécules est confirmée notamment par l'insensibilité complète de la polarisation des fluorescences moléculaires, vis-à-vis des champs extérieurs magnétiques ou électriques.

Dans un milieu solide, l'agitation thermique consiste seulement en variation de faible amplitude autour des positions d'équilibre, et les molécules ne tournent pas ; l'anisotropie de distribution des oscillateurs excités subsistera donc entièrement pendant toute la durée de l'émission, et la polarisation aura par suite, pour une substance fluorescente donnée, sa valeur la plus grande dans les solutions solides.

Dans un solvant liquide les molécules peuvent se déplacer et tourner sur elles-mêmes, mais par suite des chocs incessant dus aux nombreuses molécules voisines aucune rotation régulière n'est possible, l'agitation thermique produit un tournoisement complètement irrégulier des molécules, un *mouvement brownien de rotation*, d'autant plus rapide que la viscosité est plus faible. Ces rotations au hasard tendent à rétablir l'isotropie ; la polarisation observée diminuera donc avec la viscosité du solvant et tendra vers zéro en même

temps qu'elle. Comme on peut calculer l'influence de la viscosité sur la rapidité de désorientation des molécules par suite de l'agitation thermique, on conçoit qu'on puisse déterminer, en étudiant les variations de la polarisation de fluorescence en fonction de la viscosité, la durée moyenne d'émission, c'est-à-dire la vie moyenne des molécules dans l'état excité, malgré sa petitesse, les rotations d'une molécule dissoute dans un solvant peu visqueux étant extrêmement rapides.

Cette interprétation qualitative est la base des théories qui ont été développées indépendamment par W. L. Lewschin [8] et par moi-même [12; 14]. Dans ces théories interviennent naturellement les lois du mouvement brownien de rotation. W. L. Lewschin a utilisé simplement la formule qu'Einstein a donnée pour en caractériser l'intensité; mais cette formule n'est valable que pour les petites rotations. Pour avoir des résultats exacts, notamment dans le cas des solvants peu visqueux, il fallait d'abord obtenir des formules permettant de connaître la rotation probable d'une molécule au bout d'un temps quelconque. J'ai montré, dans une étude détaillée du mouvement brownien de rotation [16] comment on peut déduire de telles formules de celle d'Einstein, et je me bornerai ici à une indication sommaire.

Rotations thermiques des molécules dans un liquide.

42. Formules générales du mouvement brownien de rotation d'une sphère. — Considérons une petite sphère solide S , de rayon r , immergée librement dans un liquide de viscosité η et de température absolue T . Par suite de l'agitation thermique, cette sphère tourne sans cesse de façon irrégulière (axe instantané de rotation indéterminé); en utilisant le théorème d'équipartition de l'énergie cinétique et la loi de Stokes donnant le couple de frottement subi par une sphère tournant dans un liquide visqueux, Einstein a établi que le

carré moyen de l'angle δ dont a tourné la sphère S en un temps Δt , autour d'un axe quelconque, est :

$$(1) \quad \overline{\delta^2} = \left(\frac{RT}{N} \frac{1}{4\pi r^3 \eta_1} \right) \Delta t = 2\mathcal{R} \cdot \Delta t,$$

à condition que l'intervalle de temps Δt soit assez petit pour que les rotations δ soient elles-mêmes très petites (R est la constante des gaz, et N le nombre d'Avogadro).

Si l'on désigne par $f(\omega, t) \cdot d\Omega$ la probabilité pour qu'une direction liée à la sphère se trouve, à l'instant t , dans un angle solide infiniment petit $d\Omega$, faisant avec sa direction initiale un angle ω , on démontre que la relation précédente exprime que la fonction $f(\omega, t)$ satisfait à l'équation aux dérivées partielles de la diffusion (ou de la conductibilité thermique) sur une sphère de rayon 1, avec un coefficient* de diffusion égale à $\mathcal{R}$, c'est à-dire que:

$$(2) \quad \frac{1}{\sin \omega} \frac{\partial}{\partial \omega} \left(\sin \omega \frac{\partial f}{\partial \omega} \right) = \mathcal{R} \frac{\partial f}{\partial t}$$

avec :

$$(3) \quad 2\pi \int_0^\pi f(\omega, t) \sin \omega \, d\omega = 1.$$

Il est alors facile de calculer la valeur moyenne au temps t du carré du cosinus de l'angle d'écart ω . Désignant par $u(t)$ cette valeur moyenne :

$$(4) \quad u(t) = \overline{\cos^2 \omega} = 2\pi \int_0^\pi \cos^2 \omega f(\omega, t) \sin \omega \, d\omega.$$

On a, par différentiation sous le signe d'intégration,

$$\frac{du}{dt} = 2\pi \int_0^\pi \cos^2 \omega \frac{\partial f}{\partial t} \sin \omega \, d\omega.$$

En utilisant la relation (2) et après deux intégrations par parties on trouve, compte tenu des relations (3) et (4), que :

$$\frac{du}{dt} = 2\mathcal{R} - 6\mathcal{R}u.$$

Comme $u(0)$ doit être égal à 1, l'intégration de cette équation différentielle donne de suite :

$$(5) \quad u(t) = \overline{\cos^2 \omega}^t = \frac{1}{3} \left(1 + 2e^{-6Rt} \right).$$

Cette formule est équivalente à celle d'Einstein lorsque t est infiniment petit, et valable quel que soit t .

Pour définir complètement le mouvement brownien de rotation il faut considérer non pas seulement une direction, mais un trièdre lié à la sphère S . Si l'on désigne par α_{ik} ($i, k = 1, 2, 3$) les neuf cosinus qui déterminent la position d'un tel trièdre à l'instant t par rapport à sa position initiale, on a, les indices i, j, k étant tous différents :

$$\alpha_{ii}^2 + \alpha_{ij}^2 + \alpha_{ik}^2 = 1.$$

Or par symétrie :

$$\overline{\alpha_{ik}^2} = \overline{\alpha_{ij}^2}$$

et comme d'ailleurs :

$$\overline{\alpha_{ii}^2} = \overline{\cos^2 \omega}.$$

on voit que :

$$(6) \quad \begin{cases} \overline{\alpha_{ii}^2}^t = \frac{1}{3} \left(1 + 2e^{-6Rt} \right) \\ \overline{\alpha_{ik}^2}^t = \frac{1}{3} \left(1 - e^{-6Rt} \right). \end{cases}$$

C'est sous cette forme que nous appliquerons les lois du mouvement brownien de rotation. Signalons que, s'il existait des solutions fluorescentes réémettant une lumière polarisée circulairement, on aurait en outre besoin de connaître la valeur moyenne de α_{ii} (P. Soleillet); un calcul analogue à celui que nous avons fait donne :

$$(7) \quad \overline{\alpha_{ii}} = \overline{\cos \omega} = e^{-2Rt}.$$

§ 43. Application des lois du mouvement brownien aux grosses molécules dissoutes. — Les molécules des substances fluorescentes sont en général formées par un assez grand nombre d'atomes constituant des chaînes fermées. Elles ont donc sans doute une forme ramassée, qui permet de les assimiler, au point de vue de leurs déplacements, à de petites sphères solides ; et comme elles sont très grosses par rapport aux molécules des solvants usuels, il semble que les raisonnements hydrodynamiques qui conduisent aux lois de frottement de Stokes soient encore valables dans leur cas. Nous admettrons donc que ces lois peuvent leur être appliquées, malgré la petitesse de leurs dimensions vis-à-vis de celles des plus petites particules pour lesquelles une vérification directe a été possible (sphérules de résine de quelques dixièmes de micron de rayon).

Pour établir que l'agitation thermique de ces molécules dans une solution a bien le caractère d'un mouvement brownien il faut de plus vérifier que la condition essentielle d'indépendance des rotations successives est encore satisfaite pour des sphères aussi petites. Or on trouve facilement que si la molécule possède à un certain instant, autour d'un axe quelconque, la vitesse angulaire qui correspond à l'énergie cinétique moyenne par degré de liberté $\frac{1}{2} \frac{RT}{N}$, elle sera complètement arrêtée par frottement après avoir tourné autour de cet axe d'un angle :

$$\delta_{\infty} = \frac{1}{\eta} \sqrt{\frac{1}{30\pi} \rho \frac{RT}{N} \frac{1}{r}},$$

ρ étant la densité de la molécule sphérique, et r son rayon. Pratiquement on a $\rho < 2$, $\eta > 0,01$, $r > 2 \cdot 10^{-8}$, donc $\delta_{\infty} < 1^{\circ}$; des rotations successives notables seront donc bien indépendantes.

L'agitation thermique des grosses molécules dissoutes doit donc être un véritable mouvement brownien de rotation

vérifiant les formules établies dans le paragraphe précédent. On sait d'ailleurs que les lois du mouvement brownien de translation ont été appliquées à de telles molécules, avec succès, par Einstein (théorie quantitative de la diffusion et détermination de la constante d'Avogadro donnant $N = 65.10^{23}$). Mais dans l'application de ces formules, il faut tenir compte, comme l'avait fait observer Einstein pour le calcul du coefficient de diffusion, de l'adsorption possible de molécules du solvant sur les molécules dissoutes, adsorption qui augmente le rayon effectif r du système rigide qui subit le mouvement brownien. Il suffit pour cela de calculer la constante $\mathfrak{R}$ par la formule :

$$(8) \quad \mathfrak{R} = \frac{1}{6} \frac{RT}{V\eta_1}.$$

où :

$$(9) \quad V = N \frac{4}{3} \pi r^3,$$

est le volume total de N molécules du corps fluorescent dans la solution, en déterminant ce volume pour chaque solvant par des mesures de viscosité, au moyen de la relation, due également à Einstein :

$$(10) \quad \frac{\eta' - \eta_1}{\eta_1} = \frac{5}{2} \frac{V}{M} c,$$

dans laquelle η' désigne la viscosité d'une solution de concentration c (en grammes par centimètre cube) du corps considéré de poids moléculaire M , dans le solvant de viscosité η_1 .

Le volume V ainsi déterminé est souvent beaucoup plus grand que le volume moléculaire V_0 du corps pris à l'état solide. N. Marinesco [11] a montré que les molécules d'une matière colorante adsorbent en général un nombre déterminé de molécules du solvant quel qu'il soit (eau, alcools divers,...), et que par suite le volume V croît linéairement

en fonction du volume moléculaire du solvant. Par exemple les molécules de fluorescéine adsorbent 9 molécules de solvant, celles d'éosine 17, celles d'érythrosine 21 ; dans un alcool supérieur (tel l'alcool butylique) le volume V peut ainsi être cinq ou six fois plus grand que V_0 .

Calcul de la dépolarisation résultant du mouvement brownien de rotation.

§ 44. — Nous commencerons par ne faire aucune hypothèse sur la nature des oscillateurs d'émission ni sur leur mode d'excitation ; nous admettrons seulement qu'une fois excités, ils sont entraînés par les molécules dans leurs rotations, c'est-à-dire que les caractères de polarisation de l'onde associée à chaque émission élémentaire seraient invariables par rapport à un système de référence lié à la molécule émettrice.

Supposons qu'on observe à l'instant 0 une solution fluorescente éclairée depuis un temps notable (pratiquement infini) par un faisceau de lumière polarisée, se propageant dans la direction Oy , et ayant son vecteur électrique parallèle à l'axe Oz , ou par un faisceau de lumière naturelle de même direction. Nous avons vu que dans ces conditions l'onde de fluorescence peut être considérée comme émise par trois oscillateurs linéaires dirigés suivant les axes Ox , Oy , Oz , de phases indépendantes, et d'intensités L_x , L_y , L_z . Cherchons à calculer ces intensités, en supposant connues les intensités correspondantes L_{x_0} , L_{y_0} , L_{z_0} , qui détermineraient dans les mêmes conditions, l'onde de fluorescence s'il ne se produisait pas de rotation des éléments émetteurs.

Soient $\mathfrak{N}$ le nombre des molécules excitées par seconde, et ρ le rendement lumineux. Les intensités L sont proportionnelles au nombre $\mathfrak{N}' = \rho \mathfrak{N}$ des molécules qui se désactivent par seconde avec émission de lumière, et si l'on con-

sidère, dans le cas où il ne se produit pas de rotation, les $n = \mathcal{N}dt$ molécules excitées pendant un intervalle de temps dt , les intensités partielles correspondantes décroîtront exponentiellement à partir de l'instant d'excitation, en restant proportionnelles aux quantités L_{x0} , L_{y0} , L_{z0} ; de façon précise elles auront pour valeur d'après la formule (18) de la page 29 :

$$(11) \quad L_{x0}(t)dt = \frac{n}{\mathcal{N}} \frac{1}{\tau_0} e^{-\frac{t}{\tau}} L_{x0}, \dots$$

τ étant la vie moyenne effective dans l'état activé.

Or, les molécules du corps fluorescent, que nous assimilons à des sphères, subissent, dans la solution, des rotations indépendantes des oscillateurs qu'elles entraînent. Donc, parmi les n molécules excitées entre les instants $-t$ et $-(t + dt)$, celles, au nombre de δn , qui émettent à l'instant d'observation o , en ayant subi depuis leur excitation une même rotation donnée, peuvent être considérées comme choisies au hasard. Par rapport au trièdre OXYZ, qui d'abord en coïncidence avec le trièdre Oxyz, a subi la même rotation que les molécules envisagées, ces molécules émettraient dans leur ensemble à l'instant o , une onde caractérisée par trois composantes d'oscillation, de phases indépendantes, et d'intensités données par les formules (11), en y remplaçant n par δn :

$$(12) \quad l_x(t) = \frac{\delta n}{\mathcal{N}} \frac{1}{\tau_0} e^{-\frac{t}{\tau}} L_{x0}, \dots$$

Les composantes des oscillations associées à l'instant o aux δn molécules considérées, suivant les axes fixes O*x*, O*y*, O*z*, auront pour intensités $l_x(t)$, $l_y(t)$, $l_z(t)$ les sommes des intensités des projections sur ces axes des composantes de ces oscillations suivant les axes OX, OY, OZ, puisque ces dernières sont de phases indépendantes. En désignant par α_{ik}

les neuf cosinus qui déterminent le trièdre OXYZ par rapport au trièdre Oxyz, on aura donc :

$$l_x(t) = \alpha_{11}^2 l_x(t) + \alpha_{12}^2 l_y(t) + \alpha_{13}^2 l_z(t), \dots,$$

c'est-à-dire :

$$l_x(t) = \frac{1}{\mathcal{N}} \frac{1}{\tau_0} \mathbf{e}^{-\frac{t}{\tau}} [\alpha_{11}^2 L_{x0} + \alpha_{12}^2 L_{y0} + \alpha_{13}^2 L_{z0}] \delta n, \dots$$

Remarquons incidemment que ces dernières composantes ne seront pas en général de phases indépendantes.

Si nous considérons maintenant l'ensemble des molécules excitées entre les instants $-t$ et $-(t+dt)$, nous obtiendrons les intensités correspondantes d'oscillation $L_x(t)dt, \dots$, suivant les axes fixes Oxyz, en faisant la somme des expressions analogues aux précédentes pour toutes les rotations possibles. Or on a :

$$\sum \alpha_{ik}^2 \delta n = n \overline{\alpha_{ik}^2}$$

$\overline{\alpha_{ik}^2}$ représentant la valeur moyenne de α_{ik}^2 pour les rotations subies par les diverses molécules, par suite du mouvement brownien de rotation, pendant le temps t ; donc :

$$L_x(t)dt = \frac{n}{\mathcal{N}} \frac{1}{\tau_0} \mathbf{e}^{-\frac{t}{\tau}} [\overline{\alpha_{11}^2} L_{x0} + \overline{\alpha_{12}^2} L_{y0} + \overline{\alpha_{13}^2} L_{z0}], \dots$$

En remplaçant dans ces relations les valeurs moyennes des carrés des cosinus directeurs par leurs expressions en fonction du temps, que nous avons calculées précédemment (formules 6, p. 66), et remarquant que :

$$n = \mathcal{N} dt = \frac{1}{\rho} \mathcal{N}' = \frac{\tau_0}{\tau} \mathcal{N}',$$

on obtient :

$$L_x(t)dt$$

$$= e^{-\frac{t}{\tau}} \frac{dt}{\tau} \frac{1}{3} [(1 + 2e^{-6\Re t})L_{x0} + (1 - e^{-6\Re t})(L_{y0} + L_{z0})], \dots$$

Par suite de l'isotropie du mouvement brownien de rotation, ces intensités sont d'ailleurs de nouveau relatives à des oscillations de phases indépendantes.

Enfin nous obtiendrons les intensités totales d'oscillation cherchées en intégrant les expressions précédentes de zéro à l'infini par rapport au temps t , de façon à tenir compte de toutes les molécules excitées avant l'instant d'observation, et qui peuvent émettre à cet instant :

$$L_x = \int_0^\infty L_x(t)dt, \dots$$

Les intégrations qui ne portent que sur des exponentielles sont immédiates, et donnent :

$$(13) \quad \begin{cases} L_x = \frac{1}{1 + 6\Re\tau} [L_{x0} + 2\Re\tau(L_{x0} + L_{y0} + L_{z0})] \\ L_y = \frac{1}{1 + 6\Re\tau} [L_{y0} + 2\Re\tau(L_{x0} + L_{y0} + L_{z0})] \\ L_z = \frac{1}{1 + 6\Re\tau} [L_{z0} + 2\Re\tau(L_{x0} + L_{y0} + L_{z0})] \end{cases}$$

Ces formules sont valables pour une excitation en lumière naturelle ou polarisée admettant les plans de coordonnées comme plans de symétrie. Dans le cas, que nous considérons maintenant spécialement, d'une excitation par un faisceau polarisé ayant son vecteur électrique dirigé suivant l'axe Oz , nous avons vu qu'on a de plus :

$$L_{x0} = L_{y0},$$

ce qui donne :

$$(14) \quad \left\{ \begin{array}{l} L_x = L_y = \frac{1}{1 + 6\Re\tau} [(1 + 4\Re\tau)L_{y0} + 2\Re\tau L_{z0}] \\ L_z = \frac{1}{1 + 6\Re\tau} [4\Re\tau L_{y0} + (1 + 2\Re\tau)L_{z0}] \end{array} \right.$$

Nous pouvons déduire de ces formules la valeur du taux de polarisation p de la lumière émise suivant l'axe Ox , en fonction de la valeur :

$$p_0 = \frac{L_{z0} - L_{y0}}{L_{z0} + L_{y0}},$$

qu'on observerait s'il ne se produisait pas de rotation des molécules fluorescentes, et que nous désignerons sous le nom de *polarisation fondamentale*. On trouve ainsi, après avoir remplacé la constante $\Re$ par sa valeur (formule 8, p. 68) :

$$(15) \quad p = p_0 \frac{1}{1 + (1 - \frac{1}{3}p_0) \frac{RT}{V\tau_1} \tau},$$

ou sous une forme plus symétrique :

$$(16) \quad \frac{1}{p} - \frac{1}{3} = \left(\frac{1}{p_0} - \frac{1}{3} \right) \left(1 + \frac{RT}{V\tau_1} \tau \right).$$

Cette formule détermine entièrement la diminution de la polarisation de fluorescence qui résulte, dans une solution, de l'agitation thermique des molécules. Elle rend compte en premier lieu de l'influence considérable de la viscosité η du solvant sur la polarisation de fluorescence p , qui doit décroître d'après elle, depuis la valeur maximum p_0 , pour une viscosité infinie, jusqu'à zéro pour une viscosité nulle. Elle montre de plus que la polarisation observée ne dépend, en dehors des grandeurs connues qui déterminent l'activité du mouvement brownien de rotation des molécules dissoutes, que de deux constantes caractéristiques, la *polarisation fon-*

damentale p_0 , et la *vie moyenne effective* τ des molécules du corps fluorescent dans l'état excité. Dans le prochain chapitre nous donnerons des vérifications de cette formule, et nous indiquerons comment elle permet de déduire des mesures la valeur de la vie moyenne τ , qui est aussi comme nous l'avons expliqué la durée moyenne d'émission.

Il n'est pas inutile de souligner que la démonstration qui nous a conduit à la formule (16) ne comporte aucune autre approximation que l'assimilation des molécules de la substance fluorescente à de petites sphères solides, et qu'elle repose essentiellement sur :

Les lois exactes du mouvement brownien de rotation d'une sphère.

La décroissance exponentielle de l'intensité lumineuse émise par un ensemble de molécules excitées au même instant.

La méthode que nous avons suivie peut d'ailleurs être appliquée sans modification à partir d'hypothèses plus générales. Si l'on suppose que les centres d'émission subissent des rotations isotropes en moyenne, telles que la valeur moyenne du cosinus carré de l'angle d'écart d'une direction entraînée soit une fonction donnée du temps :

$$\overline{\cos^2 \omega} = u(t)$$

et que la décroissance de l'intensité émise après une excitation instantanée soit déterminée par une fonction également donnée :

$$I = I_0 \varphi(t).$$

On trouve, au lieu de la formule (16), la relation :

$$(17) \quad \frac{1}{p} - \frac{1}{3} = \left(\frac{1}{p_0} - \frac{1}{3} \right) \frac{2}{3u - 1},$$

avec :

$$u = \frac{\int_0^{\infty} u(t)\varphi(t)dt}{\int_0^{\infty} \varphi(t)dt},$$

u est la valeur moyenne du carré du cosinus de l'angle d'écart entre les instants d'absorption et d'émission.

Valeurs théoriques de la polarisation fondamentale p_0 .

§ 45. — Dans le paragraphe précédent nous avons seulement supposé que les oscillateurs d'émission étaient liés, une fois excités, aux molécules. Par exemple la formule (16) serait valable, avec $p_0 = 1$, pour des oscillateurs linéaires toujours parallèles au vecteur électrique de l'onde incidente au moment de l'excitation, et suivant ensuite les rotations moléculaires. Il semble cependant probable que les oscillateurs d'émission sont en quelque sorte prédéterminés, comme nature et comme orientation, dans l'édifice moléculaire avant même qu'une excitation se produise, et qu'ils sont entraînés dans la rotation de cet édifice précisément parce qu'ils ne peuvent avoir qu'une certaine orientation relative, déterminée par des champs intramoléculaires intenses. En précisant, par analogie avec l'électromagnétisme classique, les probabilités d'excitation de ces oscillateurs virtuels, suivant leurs orientations par rapport au rayonnement incident, on peut ainsi expliquer que les polarisations des fluorescences moléculaires soient toujours inférieures à un demi.

La polarisation maximum que l'on puisse observer avec une substance fluorescente, excitée par une lumière polarisée d'une certaine couleur, est la polarisation fondamentale p_0 , polarisation de la lumière émise lorsqu'aucune rotation des molécules excitées ne vient troubler leurs orientations initiales. Cette polarisation doit être déterminée par la

nature des oscillateurs virtuels portés par les molécules du corps considéré ; elle sera d'autant plus grande que l'anisotropie individuelle de ces oscillateurs sera plus prononcée. C'est par suite pour des oscillateurs linéaires rigidement liés que la polarisation fondamentale ρ_0 doit avoir la plus grande valeur possible.

§ 46. **Oscillateurs linéaires.** — Considérons une molécule à laquelle est associé un oscillateur linéaire virtuel dont la direction fait avec le vecteur électrique de l'onde incidente, supposée polarisée, un angle θ . En électromagnétisme classique la quantité d'énergie communiquée à chaque instant à un oscillateur électrique serait proportionnelle au carré du cosinus de l'angle θ ; nous admettrons qu'il en est de même en théorie quantique de la probabilité d'excitation de la molécule considérée.

Une fois excité, l'oscillateur linéaire, supposé fixe dans l'espace, aura des composantes suivant les axes Ox , Oy , Oz , dont les intensités d'oscillation seront proportionnelles à :

$$\sin^2 \theta \sin^2 \varphi, \quad \sin^2 \theta \cos^2 \varphi, \quad \cos^2 \theta$$

φ étant l'azimut de l'oscillateur compté autour de l'axe Oz à partir du plan Oyz . Or d'après la loi d'excitation admise, le nombre des oscillateurs excités ayant une direction (θ, φ) , à $(d\theta, d\varphi)$ près, sera proportionnel à :

$$\cos^2 \theta \sin \theta d\theta d\varphi.$$

Les intensités totales d'oscillation suivant les axes Oy et Ox seront donc, A désignant un même facteur dans les deux relations :

$$L_y = A \frac{1}{4\pi} \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \sin^2 \theta \cos^2 \varphi \cos^2 \theta \sin \theta d\theta d\varphi = A \frac{1}{15},$$

$$L_z = A \frac{1}{4\pi} \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \cos^2 \theta \cos^2 \theta \sin \theta d\theta d\varphi = A \frac{3}{15}.$$

La polarisation correspondante p_0 aura donc pour valeur (W. L. Lewschin et S. J. Wawilow [9]) :

$$(18) \quad p_0 = \frac{L_x - L_y}{L_x + L_y} = \frac{1}{2}.$$

Ainsi dans le cas d'oscillateurs linéaires liés rigidement aux molécules, la polarisation fondamentale p_0 doit avoir la valeur 1/2, ou 50 o/o. Tout autre type d'oscillateurs, ayant une anisotropie moindre, conduira à une polarisation p_0 plus petite; la valeur 1/2 nous apparaît donc comme devant être le *maximum* de polarisation possible pour une fluorescence moléculaire, ce que vérifie comme nous l'avons vu, l'expérience.

Il n'est pas inutile de souligner ici la différence entre la théorie développée ici des polarisations de fluorescences, théorie qui repose sur la conception d'oscillateurs prédéterminés dans les molécules, et celle de la diffusion de la lumière par des molécules anisotropes. La diffusion résulte d'oscillations forcées produites dans les molécules par l'onde incidente; si les molécules sont isotropes, ces oscillations sont toutes parallèles au champ électrique excitateur, donc la polarisation de la lumière diffusée est totale; si elles sont caractérisées par trois constantes de déformabilité A, B, C suivant trois axes principaux, la polarisation, donnée par la formule de Rayleigh-Cabanes :

$$P = \frac{2(A^2 + B^2 + C^2) + 3(AB + BC + CA)}{4(A^2 + B^2 + C^2) + (AB + BC + CA)}$$

est comprise entre 1 et 1/2. Dans le cas de la diffusion la valeur 1/2, correspondant à une anisotropie complète (B = C = 0), est donc un *minimum*, jamais atteint d'ailleurs.

§ 47. Oscillateurs elliptiques et circulaires. — Supposons maintenant que les molécules du corps fluorescent portent

des oscillateurs elliptiques d'excentricité ε . L'orientation d'un tel oscillateur sera définie par trois angles d'Euler θ, φ, ψ (le grand axe de l'ellipse étant pris comme axe des x lié à l'ellipse); le nombre des molécules ayant une orientation (θ, φ, ψ) à $(d\theta, d\varphi, d\psi)$ est proportionnel à :

$$\sin \theta d\theta d\varphi d\psi.$$

La probabilité d'excitation de ces molécules par une onde polarisée linéairement suivant Oz doit être, toujours par analogie avec la théorie classique, proportionnelle à l'expression :

$$\sin^2 \theta (1 - \varepsilon^2 \cos^2 \psi).$$

Enfin les composantes suivant les axes Oy et Oz d'un oscillateur elliptique ayant cette orientation, ont pour intensités :

$$(1 - \cos^2 \varphi \sin^2 \theta) - \varepsilon^2 (\sin \psi \sin \varphi - \cos \psi \cos \varphi \cos \theta)^2 \\ (1 - \varepsilon^2 \cos^2 \psi) \sin^2 \theta.$$

Les intensités totales d'oscillation suivant ces axes seront donc,

$$L_y = A \frac{1}{8\pi^2} \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} \sin^2 \theta (1 - \varepsilon^2 \cos^2 \psi) [(1 - \cos^2 \varphi \sin^2 \theta) \\ - \varepsilon^2 (\sin \psi \sin \varphi - \cos \psi \cos \varphi \cos \theta)^2] \sin \theta d\theta d\varphi d\psi, \\ L_z = A \frac{1}{8\pi^2} \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} \sin^4 \theta (1 - \varepsilon^2 \cos^2 \psi) \sin \theta d\theta d\varphi d\psi, \\ \text{c'est-à-dire :}$$

$$L_y = A \frac{1}{15} [6(1 - \varepsilon^2) + \varepsilon^4],$$

$$L_z = A \frac{1}{15} [8(1 - \varepsilon^2) + 3\varepsilon^4],$$

ce qui donne pour la polarisation fondamentale :

$$(19) \quad p_0 = \frac{1 - \varepsilon^2 + \varepsilon^4}{7(1 - \varepsilon^2) + 2\varepsilon^4},$$

expression qui varie de la valeur $1/2$ pour $\varepsilon = 1$ (oscillateur linéaire) à la valeur $1/7$ pour $\varepsilon = 0$ (oscillateur circulaire).

Mais de tels oscillateurs elliptiques ou circulaires, excités par une lumière polarisée circulairement, devraient réémettre une onde douée d'une polarisation circulaire partielle. Comme il n'en est jamais ainsi pour les molécules fluorescentes nous devons admettre qu'elles ne portent jamais d'oscillateurs elliptiques, et les polarisations fondamentales inférieures à $1/2$ devront s'expliquer par un autre type d'oscillateur d'émission. Nous allons examiner maintenant quelques hypothèses simples qui conduisent à de telles valeurs de p_0 .

§ 48. Oscillateur linéaire subissant des déplacements rapides autour d'une position moyenne. — Reprenons l'hypothèse d'un oscillateur linéaire, mais au lieu de le supposer fixe dans la molécule, admettons que sa direction se déplace, rapidement vis-à-vis de la durée d'émission, mais lentement vis-à-vis de la période d'oscillation, d'une façon périodique ou quasi-périodique, autour d'une direction moyenne Δ ; de tels mouvements pourront être dus par exemple à des vibrations d'origine thermique. Nous désignerons par u la valeur moyenne au cours de ces déplacements du carré du cosinus de l'angle ξ fait par l'oscillateur avec la direction Δ .

Dans chacune de ses positions l'oscillateur a une probabilité d'excitation proportionnelle au carré du cosinus de l'angle θ qu'il fait avec le vecteur électrique de l'onde incidente, et l'on peut calculer la polarisation de l'onde émise par l'ensemble des oscillateurs, en considérant leurs déplacements internes dans les molécules comme une cause diminuant la polarisation $1/2$ qu'on observerait s'ils n'existaient pas. On voit facilement que cette dépolarisation s'obtient en appliquant deux fois de suite la formule (17), § 44, p. 74. La polarisation fondamentale sera donc donnée par la relation :

$$\frac{1}{p_0} - \frac{1}{3} = \left(\frac{1}{1/2} - \frac{1}{3} \right) \left(\frac{2}{3u-1} \right)^2,$$

qui donne :

$$(20) \quad p_0 = \frac{9u^2 - 6u + 1}{3u^2 - 2u + 7}.$$

Cette formule comprend comme cas particulier celle donnée par W. L. Lewschine [8] dans le cas où l'oscillateur linéaire tourne rapidement avec une vitesse uniforme autour d'un axe lié à la molécule, et faisant avec sa direction un angle ξ .

§ 49. **Oscillateurs linéaires d'absorption et d'émission distincts.** — Nous avons supposé jusqu'ici que l'oscillateur d'émission était aussi celui qui détermine la probabilité d'absorption. Nous aurons à considérer des cas où il ne paraît pas en être ainsi (excitation de la fluorescence par une bande d'absorption non contiguë à la bande d'émission). Il est facile de calculer la dépolarisation qui résultera d'un tel changement d'oscillateur.

Soit α l'angle des deux oscillateurs d'absorption et d'émission, supposés fixes dans la molécule. Le transfert d'activation du premier au second équivaut à un déplacement angulaire effectué en moyenne, pour toutes les positions de la molécule correspondant à une même direction de l'oscillateur d'absorption, de façon symétrique autour de cette direction. On obtiendra donc la polarisation fondamentale correspondante en remplaçant dans la formule (17), utilisée au paragraphe précédent, p_0 par $\frac{1}{2}$, p par p_0 , et u par $\cos^2 \alpha$ ce qui donne, après résolution par rapport à p_0

$$(22) \quad p_0 = \frac{3 \cos^2 \alpha - 1}{\cos^2 \alpha + 3}.$$

Cette formule donne pour p_0 des valeurs comprises entre $1/2$ et $-1/3$ (pour $\alpha = \frac{\pi}{2}$). On voit que ce mécanisme pourrait conduire à des valeurs négatives de la polarisation, signifiant

que la lumière de fluorescence émise perpendiculairement au vecteur électrique de l'onde incidente aurait sa vibration électrique maximum dans le plan perpendiculaire à ce vecteur électrique excitateur.

Théorie qualitative de l'influence de la concentration sur la polarisation de fluorescence. Existence nécessaire des transferts d'activation.

§ 50. — Nous avons vu que la polarisation de fluorescence diminue de façon réelle et considérable, quand la concentration de la substance fluorescente augmente. Cette diminution ne peut pas résulter d'une rotation des molécules excitées dues au voisinage d'autres molécules du corps fluorescent ; elle existe en effet même dans les solvants très visqueux où des forces de frottement énormes s'opposent à tout changement rapide d'orientation des molécules dissoutes. De façon précise pour faire tourner d'un angle α en un temps t , une sphère de rayon r , plongée dans un liquide de viscosité η , il faut, d'après la loi de Stokes, dépenser une énergie égale à

$$4\pi r^3 \eta \frac{\alpha^2}{t} .$$

Par exemple pour faire tourner de 45° une molécule de fluorescéine ($r = 6 \cdot 10^{-8}$ cm.) dissoute dans la glycérine pure ($\eta = 8$) en $0,5 \cdot 10^{-8}$ sec. (durée de l'ordre de la vie moyenne dans l'état activé, comme nous le verrons dans le prochain chapitre) il faut une énergie de $2,5 \cdot 10^{-12}$ erg. Or l'énergie disponible dans la molécule activée, qui vaut un quantum de lumière verte, est seulement de $4 \cdot 10^{-12}$ ergs. Plus de la moitié de cette énergie devrait donc être dépensée en moyenne pour faire tourner de 45° , entre l'absorption et l'émission, la molécule excitée, et l'énergie restant disponible correspondrait à une radiation infra-rouge invisible. Il est donc impossible d'expliquer ainsi la grande diminution observée de la

polarisation de fluorescence dans les solutions concentrées de fluorescéine dans la glycérine. Il paraît d'ailleurs certain que la diminution de polarisation se produirait dans des solvants beaucoup plus visqueux dans lesquelles les rotations exigeraient encore bien plus d'énergie ⁽¹⁾.

D'autre part, il semble difficile d'admettre que l'oscillateur d'émission puisse changer beaucoup d'orientation dans la molécule pendant la durée de l'état excité, sous l'action de molécules voisines du corps fluorescent. Nous avons vu en effet que tout semble indiquer une liaison rigide de l'oscillateur à la molécule qui le porte (insensibilité vis-à-vis des champs extérieurs, entraînement dans les rotations thermiques, valeur de la polarisation toujours inférieure à un demi).

Je pense par suite que la seule explication possible de l'influence de la concentration sur la polarisation de fluorescence, résulte de l'existence des transferts d'activation entre molécules synchrones. Nous avons vu que de tels transferts se prévoient par analogie avec les phénomènes classiques d'induction, et paraissent une condition nécessaire de la désactivation induite par résonance. Il suffit qu'un transfert d'activation puisse se produire entre deux molécules voisines d'orientations différentes, c'est-à-dire portant des oscillateurs non parallèles, pour qu'il en résulte en moyenne une diminution de l'anisotropie de distribution des oscillateurs excités et par suite de la polarisation de la lumière émise.

Il semble malheureusement assez difficile de développer ces idées de façon quantitative, même dans le cas le plus simple d'oscillateurs linéaires portés par des molécules ne subissant aucun déplacement (solvant très visqueux). Suivant la distribution dans l'espace et les distances des molécules

⁽¹⁾ Des mesures ont été faites sous ma direction par Mlle Cauchois pour des solutions de fluorescéine dans un sirop de glucose cinq fois plus visqueux environ que la glycérine. La polarisation décroît de 47 o/o à 25 o/o quand la concentration en fluorescéine augmente de 0 à 0,002 g./cm³.

qui se trouvent au voisinage de la molécule primitivement excitée des probabilités très diverses de transferts successifs d'activation se présentent. Pour expliquer une dépolarisation presque complète, il paraît en tout cas nécessaire qu'un assez grand nombre de sautes de l'activation d'une molécule sur une autre se produisent pendant la durée moyenne d'émission, qui ne doit d'ailleurs être en rien modifiée de façon directe par ces changements de support de l'énergie d'activation. Il est remarquable de constater que tous ces transferts d'activation se font sans perte sensible d'énergie, puisque la couleur de la lumière réémise reste à peu près la même quand la concentration augmente jusqu'à des valeurs pour lesquelles la polarisation est devenue très faible ; cela veut dire que, contrairement à ce qui se passe en général lors des absorptions ou émissions de lumière, il ne se produit pas d'oscillation mécanique des molécules qui s'activent ou se désactivent par transfert direct de l'énergie d'une molécule à une autre. Ces transferts sont donc probablement moins brusques que les absorptions ou émissions de lumière.

Enfin la valeur des concentrations pour lesquelles la dépolarisation devient importante donne au moins un ordre de grandeur pour les distances auxquelles se produit le transfert d'activation. Par exemple pour une solution de fluorescéine dans la glycérine, la polarisation est réduite de façon importante pour une concentration de 10^{-3} g./cm³ ; la distance moyenne des molécules dissoutes étant alors de $0,8 \cdot 10^{-6}$ cm., il doit y avoir une probabilité importante pour qu'un transfert d'activation se produise pendant la durée de l'état excité, à cette distance égale à *six fois* le diamètre des molécules de fluorescéine. On voit combien sont grandes, relativement au diamètre de choc, ces distances d'action entre molécules synchrones.

CHAPITRE VI

Vérifications expérimentales.

Détermination des durées moyennes d'émission.

§ 51. — Nous avons obtenu dans le chapitre précédent une formule fondamentale, qui relie la polarisation de fluorescence p d'une solution quelconque à trois constantes caractérisant des propriétés intrinsèques des molécules du corps fluorescent dissous : le volume moléculaire V , la polarisation fondamentale p_0 , et la vie moyenne τ dans l'état activé. Cette formule peut s'écrire :

$$(1) \quad \frac{1}{p} = \frac{1}{p_0} + \left(\frac{1}{p_0} - \frac{1}{3} \right) \tau \frac{RT}{V\eta}.$$

Elle exprime donc, qu'à une température donnée, si pour des solvants de viscosités différentes les quantités V , p_0 et τ ont les mêmes valeurs, *l'inverse de la polarisation de fluorescence doit être une fonction linéaire de l'inverse de la viscosité.*

Mais on ne peut pas affirmer *à priori* cette invariance, pour tous les solvants, des grandeurs caractéristiques des molécules fluorescentes considérées. Le volume moléculaire V peut se déterminer, comme nous l'avons indiqué, pour chaque solvant par des mesures de viscosité des solutions ; ses variations seront donc connues, et il suffira de prendre comme variable l'expression $\frac{RT}{V\eta}$.

Pour la vie moyenne τ , nous avons vu qu'elle est reliée au rendement lumineux ρ par la relation :

$$\tau = \rho \tau_0,$$

la vie moyenne maximum τ_0 ayant à peu près la même valeur dans tous les solvants. En première approximation on pourra admettre simplement que τ est constant lorsque le rendement lumineux garde la même valeur.

Quant à la polarisation fondamentale p_0 elle dépend seulement de la nature des oscillateurs moléculaires qui interviennent dans l'absorption et l'émission de la lumière; il paraît donc certain qu'elle a, dans toute condition, à très peu près la même valeur, pour une substance donnée, excitée par une lumière d'une fréquence déterminée. Elle varie peut-être cependant un peu avec la température.

En résumé lorsque le rendement lumineux est constant pour une même substance fluorescente dissoute dans divers solvants, la formule (1) doit pouvoir s'appliquer avec des valeurs constantes de p_0 et τ . Par suite les points obtenus en portant en abscisse les valeurs de $x = \frac{RT}{V\eta}$, et en ordonnée celles de $y = \frac{1}{p}$ devront se placer sur une droite, dont l'ordonnée à l'origine sera l'inverse de la polarisation fondamentale p_0 et qui coupera la droite $y = \frac{1}{3}$ en un point ayant une abscisse négative égale, en valeur absolue, à l'inverse de la vie moyenne τ , qui sera ainsi très aisément déduite de l'ensemble des mesures.

Si l'on admet la validité de la formule (1), et la constance de la polarisation fondamentale p_0 , on pourra d'ailleurs toujours déduire avec certitude la vie moyenne τ , pour chaque solvant particulier, de la mesure de la polarisation de fluorescence correspondante p .

Il suffira d'avoir déterminé, une fois pour toute, la polarisation fondamentale p_0 , pour la substance considérée et la lumière d'excitation choisie, en utilisant un solvant très visqueux, vitreux si possible, immobilisant les molécules.

§ 52. **Dispositif expérimental.** — Toutes mes mesures, ayant porté sur des solutions étendues, ont été faites suivant le premier dispositif indiqué au § 29.

La lumière excitatrice provenait d'un arc électrique automatique 5 ampères. Rendue parallèle par un condenseur asphérique C, elle traversait une cuve à faces parallèles de 6 cm. d'épaisseur contenant une solution aqueuse colorée, destinée à limiter le domaine spectral d'excitation, puis un gros nicol P (5 cm. de côté), orienté de façon à produire un faisceau polarisé ayant sa vibration électrique verticale.

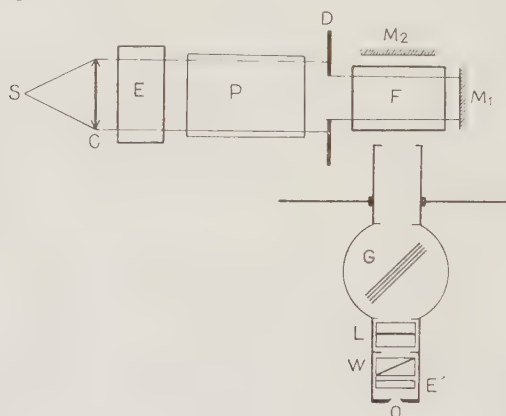


Fig. 7.

Ce faisceau limité par un diaphragme rectangulaire D, traversait normalement une première fois la cuve parallélépipédique en glaces transparentes (dimensions 2 cm. $\times$ 3 cm. $\times$ 3 cm. en général) contenant la solution fluorescente à étudier, puis se réfléchissait sur un miroir M_1 le renvoyant sur lui-même retraverser en sens inverse la cuve, qui se trouvait ainsi irradiée de façon à peu près homogène.

L'observation se faisait dans la direction horizontale perpendiculaire au faisceau excitateur et à la direction de son vecteur électrique, normalement à travers une face de la cuve. Lorsque la fluorescence était faible, un miroir M_2 placé

derrière la cuve, parallèlement à la face d'observation, permettait de doubler l'intensité observée.

Les mesures ont été faites avec un polarimètre de Cornu, de la Maison F. Pellin, pour les taux de polarisation supérieurs à 30 o/o, et pour les taux plus faibles avec un polarimètre de Savart-Arago, que j'ai spécialement établi à cette fin.

La température des solutions, déterminées à $1/10^{\circ}$ de degré près, étaient maintenues à la valeur voulue, en amenant toute la pièce sensiblement à cette température, ce qui évitait l'emploi d'un thermostat gênant autour de la cuve observée. La température choisie a été en général 20° .

Toutes les mesures de viscosité des solvants employés, ainsi que les déterminations des volumes moléculaires des substances fluorescentes dissoutes, ont été effectuées par N. Marinesco [11] avec un soin tout particulier, dont je le remercie bien vivement.

Pour avoir une série de solvants de viscosités échelonnées sur un grand intervalle, et de propriétés par ailleurs voisines, j'ai utilisé, lorsque cela était possible, des mélanges d'eau et de glycérine en proportions variables. Un tel mélange peut être considéré comme un solvant homogène pour les molécules des matières colorantes, qui sont beaucoup plus grosses que celles de l'eau et de la glycérine; on peut donc appliquer dans ce cas la formule du mouvement brownien de rotation, avec la valeur de la viscosité du mélange déterminée macroscopiquement (1).

§ 53. *Etude de la fluorescéine.* — Les solutions dans les mélanges eau-glycérine, contenaient toutes 0 g. 02 de soude

(1) Il n'en est pas de même quand on augmente la viscosité du solvant en y introduisant des micelles colloïdales (gélatine, collodion, etc...). La « viscosité microscopique » qui détermine l'intensité du mouvement brownien de déplacement (diffusion) ou de rotation (dépolariation de la fluorescence) est alors très inférieure à la viscosité macroscopique.

et 2, 5, 10^{-6} g. de fluorescéine acide par centimètre cube. L'étude portait donc sur le sel de sodium de la fluorescéine (uranine) en milieu franchement alcalin. La dilution était suffisante pour que la fluorescence secondaire n'intervienne pas de façon sensible.

La lumière excitatrice était filtrée par un écran vert laissant passer seulement les radiations de longueur d'onde comprise entre 0,48 μ et 0,52 μ , et l'observation était faite à travers un écran jaune orangé arrêtant les radiations de longueur d'onde inférieure à 0,55 μ .

Le tableau I donne les valeurs mesurées, à la température de 20° de la polarisation p en fonction de la viscosité η . Le volume moléculaire V a été déterminé dans les divers mélanges utilisés; les valeurs obtenues se répartissent avec des écarts irréguliers d'au maximum 10 0/0 autour de la valeur moyenne $V = 500$ que nous avons adoptée pour toutes les solutions considérées. En portant alors en abscisse les valeurs de $\frac{RT}{V\eta}$ et en ordonnée celles de $\frac{1}{p}$, on obtient le graphique de la figure 8. On voit que la loi linéaire est très bien vérifiée depuis la viscosité de la glycérine, jusqu'à une viscosité environ 100 fois plus faible, pour laquelle la polarisation est tombée environ au $1/5^e$ de sa valeur maximum. La droite ainsi obtenue donne pour la polarisation fondamentale :

$$p_0 = 0,44 \quad .$$

et pour la vie moyenne :

$$\tau = 0,43 \cdot 10^{-8} \text{ sec.}$$

La dernière ligne du tableau I donne les valeurs de p calculées au moyen de la formule (1), en adoptant ces valeurs des constantes caractéristiques. Pour les viscosités faibles la formule théorique donne des valeurs trop fortes pour la polarisation. Cet écart est peut-être dû à la forme non parfaitement sphérique des molécules dissoutes.

TABLEAU I

η	3,82	0,348	0,137	0,0545	0,0326	0,0179	0,0105
p observé	0,421	0,292	0,192	0,105	0,059	0,030	0,017
p calculé	0,420	0,292	0,192	0,103	0,068	0,040	0,024

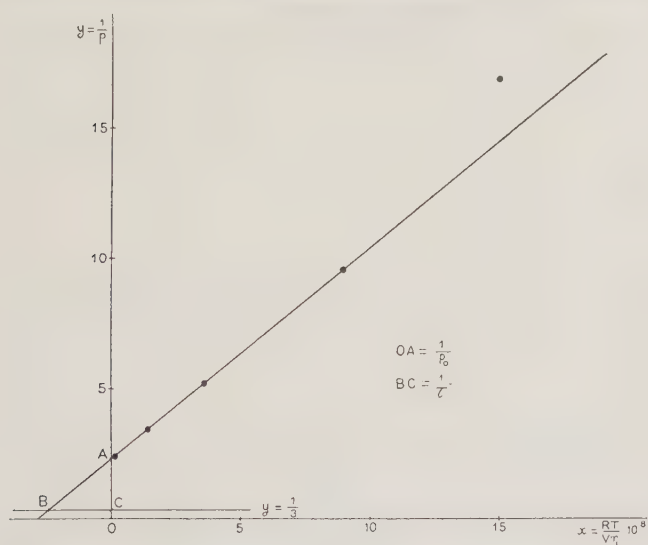


Fig. 8.

J'ai également mesuré la polarisation de fluorescence des solutions alcalines étendues de fluorescéine dans divers alcools. Les résultats sont rassemblés dans le tableau II dont la dernière colonne donne la valeur de τ calculées par la formule (1), en admettant pour p_0 la valeur 0,44 déterminée dans les mélanges eau-glycérine. On voit que ces valeurs sont toutes voisines de $0,45 \cdot 10^{-8}$ seconde.

TABLEAU II

Solvant	η	V	ρ	τ calculé
Alcool éthylique.	0,0119	780	0,039	$0,43 \cdot 10^{-8}$
« propylique.	0,0226	930	0,084	$0,45 \cdot 10^{-8}$
« isobutylique.	0,0392	1,080	0,127	$0,46 \cdot 10^{-8}$

§ 54. **Etude de la résorufine.** — J'ai étudié dans des mélanges analogues eau-glycérine alcalins, la résorufine. Le volume moléculaire dans ces solutions est $V = 197$. Les

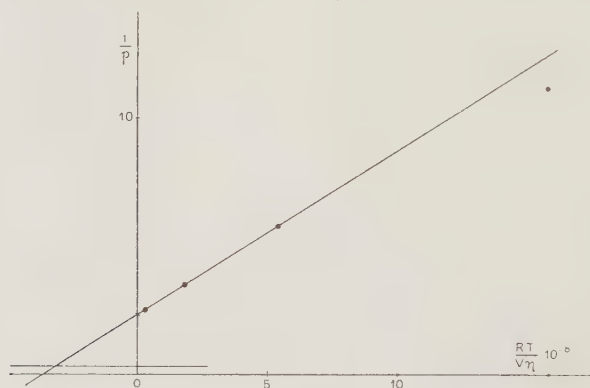


Fig. 9.

mesures faites à 20° ont porté sur des solutions de concentration $2,5 \cdot 10^{-6}$ g./cm³, excitées par une lumière verte ($0 \mu 59 > \lambda > 0 \mu 54$) et observées à travers le même écran que pour la fluorescéine. Les résultats des mesures sont indiqués sur le graphique de la figure 9. La loi linéaire est encore suivie de façon très satisfaisante, et donne pour les constantes caractéristiques :

$$p_0 = 0,44$$

$$\tau = 0,31 \cdot 10^{-8} \text{ sec.}$$

§ 55. **Etude du sulfate acide de quinine.** — Les solvants employés ont été encore des mélanges d'eau et de glycérine, mais cette fois acidulés avec un peu d'acide sulfurique. Le volume moléculaire du sulfate acide de quinine est dans ces solvants $V = 506$.

La concentration des solutions étudiées en sulfate de quinine neutre était de $5 \cdot 10^{-6}$ g./cm³. L'excitation était produite par une lumière ultra-violette obtenue au moyen d'un filtre en verre de Wood. La température des solutions était 21°.

La polarisation observée décroît rapidement avec la viscosité, et les solutions dans l'eau pure ont une polarisation imperceptible. Les nombres obtenus sont indiqués dans le tableau III. La loi linéaire est bien vérifiée et donne :

$$p_0 = 0,46$$

$$\tau = 4 \cdot 10^{-8}.$$

La polarisation limite a encore à peu près la même valeur, mais la vie moyenne est près de dix fois plus grande que pour la fluoescéine.

TABLEAU III

η	5,2	0,640	0,204	0,0105
p	0,337	0,125	0,05	0,00

§ 56. **Etude de l'anthracène.** — L'anthracène n'est soluble ni dans l'eau, ni dans la glycérine. J'ai cherché d'abord à l'étudier en solution dans des mélanges d'huile de vaseline et de pétrole. Mais même dans une huile de viscosité 0,3, aucune polarisation n'était décelable visuellement au moyen du polariscopes de Savart. Photographiquement une faible polarisation apparaissait avec une valeur d'environ 10/o.

Il fallait trouver des solvants plus visqueux. L'huile de ricin, de viscosité 9 à 20°, dissout l'anthracène, mais absorbe fortement la lumière ultra-violette excitatrice ; en prenant les solutions en couche très mince (0 mm. 15) on peut cependant faire des mesures (par la seconde méthode indiquée au § 29). A 18° la polarisation est de 0,09 et si l'on abaisse la température à 0° ce qui augmente la viscosité jusqu'à la valeur 50, la polarisation devient 0,14.

Je cherchais alors à déterminer la polarisation fondamentale relative à l'anthracène en employant des solvants vitreux. Des solutions dans du baume de Canada desséché, également étudiées en couches minces, me donnèrent :

$$p_0 = 0,26$$

et j'obtins une valeur très voisine ($p_0 = 0,25$) en observant une solution dans l'alcool vitrifié, à la température de l'air liquide.

En utilisant cette valeur de p_0 , la grandeur de la polarisation pour les solutions dans l'huile de ricin, permet de calculer la vie moyenne τ . Le volume moléculaire de l'anthracène en solution étant d'environ 170, on trouve :

$$\tau = 25 \cdot 10^{-8}.$$

Cette valeur est beaucoup plus grande que les précédentes. Elle représente à peu près la limite d'application de la méthode ; des durées d'émission plus grandes exigeraient en effet l'emploi difficile de solvants encore plus visqueux que ceux utilisés dans ce cas.

§ 57. Etude de la chlorophylle. — La fluorescence rouge de la chlorophylle peut être excitée, soit par de la lumière rouge, soit par de la lumière violette. C'est le cas le plus net d'une même bande de fluorescence excitée par deux bandes d'absorption distinctes. En plus de ces deux bandes d'excitation

situées dans le spectre visible, une troisième zone d'excitation, toujours de la même fluorescence rouge, se trouve dans le premier ultra-violet.

La polarisation de cette fluorescence a, pour un même solvant, des valeurs tout à fait différentes suivant la couleur de la lumière excitatrice. J'ai déterminé ces valeurs pour quelques solvants de viscosités différentes; les solutions étaient soigneusement filtrées, car lorsqu'on excite en lumière rouge il n'est pas possible d'avoir un écran d'observation complémentaire de l'écran d'excitation, la bande d'absorption rouge étant étroite et coïncidant presque avec la bande d'émission. Les résultats sont rassemblés dans le tableau IV; R, V et UV désignent les trois bandes d'excitation de longueurs d'onde moyenne $0\ \mu\ 66$; $0\ \mu\ 43$ et $0\ \mu\ 38$ respectivement.

TABLEAU IV

Solvant	τ_i	Excitation		
		R	V	UV
Huile de ricin . . .	8,32	0,42	0,105	0,22
Cyclohexanol . . .	0,665	0,31	0,082	0,16
Huile de vaseline . .	0,304	0,25	0,063	0,13
Ether de pétrole . .	0,003	0,01	0,00	0,00

Pour déterminer les constantes caractéristiques correspondant aux trois modes d'excitation, il faut tenir compte d'une variation notable du rendement lumineux, qui est meilleur dans le cyclohexanol que dans l'huile de vaseline. Des mesures photométriques donnent pour le rapport des rendements lumineux dans ces solvants la valeur 0,8. Sur le graphique en $\left(\frac{RT}{V\tau_i}, \frac{1}{p}\right)$ de la figure 10, les abscisses des points relatifs à l'huile de vaseline ont été multipliées par ce rapport, de

façon à rendre toutes les mesures comparables. Les points obtenus se placent sur trois droites correspondant aux trois bandes d'excitation. Ces droites ont des ordonnées à l'origine très différentes, donnant les trois polarisations fondamentales.

$$p_{0R} = 0,435, \quad p_{0V} = 0,11, \quad p_{0UV} = 0,23$$

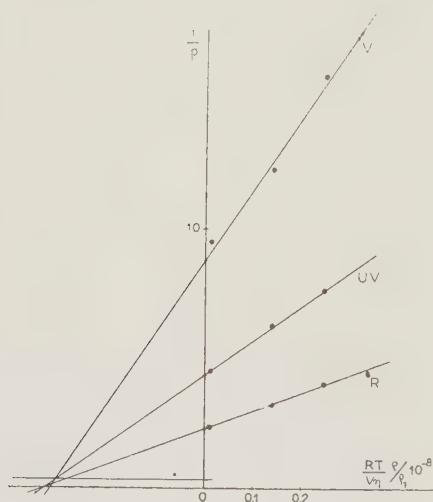


Fig. 10.

mais elles coupent sensiblement en un même point la parallèle à l'axe des abscisses, d'ordonnée $1/3$; la durée moyenne d'émission a donc la même valeur quelle que soit la bande d'excitation choisie. En adoptant pour le volume moléculaire de la chlorophylle dans ces solutions, la valeur $V = 2600$ obtenue par N. Marinesco, la valeur de cette durée moyenne d'émission commune est :

$$\tau = 3.10^{-8} \text{ sec.}$$

On voit que la polarisation fondamentale correspondant à

L'excitation violette est la plus faible des trois, elle est environ le quart de la polarisation fondamentale relative à l'excitation rouge, et la moitié de celle relative à l'excitation ultra-violette. Il n'y a donc pas de variation systématique en fonction de la longueur d'onde. Comme le faisait prévoir l'explication que nous avons donnée au § 49 de ces variations de polarisation, la plus grande valeur est bien obtenue par l'excitation directe de la fluorescence par la bande d'absorption contiguë à la bande d'émission, mais les valeurs correspondant aux autres bandes d'absorption sont indépendantes et peuvent se présenter dans un ordre quelconque. En appliquant la formule (22), du paragraphe 49, relative au transfert de l'activation d'un oscillateur linéaire à un autre, faisant un angle α avec le premier, on voit qu'on peut rendre compte approximativement des trois valeurs de la polarisation fondamentale, en admettant que les trois bandes d'absorption rouge, violette et ultra-violette correspondent à trois oscillateurs linéaires. les oscillateurs violet et ultra-violet faisant avec l'oscillateur rouge des angles :

$$\alpha(V, R) = 48^\circ, \quad \alpha(UV, R) = 36^\circ.$$

L'étude de la polarisation de fluorescence nous donne ainsi quelques renseignements stériques sur la molécule de chlorophylle.

Par ailleurs le fait que la durée moyenne d'émission soit la même pour l'excitation directe ou indirecte de l'oscillateur rouge, indique que le transfert interne d'activation est presque instantané lorsqu'on excite l'oscillateur violet, ou ultra-violet, ce qui est en accord avec l'absence pratiquement complète de bandes d'émission contiguës aux bandes d'absorption violette et ultra-violette.

§ 58. Variations corrélatives de la durée moyenne d'émission et du rendement lumineux. — Nous avons montré au chapitre II que la vie moyenne τ des molécules fluorescentes

dans leur état activé, doit être pour une substance donnée, proportionnelle au rendement lumineux ρ . La dépolarisation de la lumière de fluorescence, due aux rotations thermiques, étant d'autant plus importante que la vie moyenne τ est plus longue, toute diminution du rendement lumineux doit être accompagnée d'une augmentation de la polarisation de fluorescence. Et si le rendement lumineux tend vers zéro, la polarisation de fluorescence devra tendre vers la polarisation fondamentale p_0 , quelle que soit la viscosité de la solution.

Par exemple l'*érythrosine*, qui ne diffère de la fluorescéine que par la présence dans la molécule de quatre ions iode, a en solution aqueuse, un rendement lumineux environ cinquante fois plus faible (d'après S. J. Wawilow [30]). Aussi la polarisation de fluorescence de la solution d'*érythrosine* dans l'eau, est beaucoup plus forte que celle de la solution de fluorescéine ; les mesures donnent pour cette polarisation

$$p = 0,36$$

La polarisation fondamentale p_0 relative à l'*érythrosine* se détermine d'autre part directement en étudiant la solution dans la glycérine qui pour cette substance peut être considérée comme infiniment visqueuse. On trouve

$$p_0 = 0,45$$

valeur très voisine, comme on pouvait s'y attendre, de celle obtenue pour la fluorescéine. La formule (1) donne alors pour la vie moyenne des molécules d'*érythrosine* excitées en solution dans l'eau (le volume moléculaire correspondant étant $V = 780$ d'après N. Marinesco)

$$\tau = 0,84 \cdot 10^{-10} \text{ sec}$$

valeur qui est bien environ cinquante fois plus faible que celle obtenue pour la fluorescéine.

On ne peut pas par cette méthode vérifier les diminutions

de vies moyennes qui doivent accompagner celles de rendement lumineux dues à une augmentation de la concentration de la substance fluorescente en solution, car alors, comme nous l'avons vu, les transferts d'activation interviennent de façon importante pour diminuer la polarisation fondamentale de la fluorescence (¹).

L'étude de la polarisation permet au contraire aisément de contrôler la diminution de vie moyenne due à une induction de résonance entre la substance fluorescente et une matière colorante non fluorescente, ou à l'influence d'un inhibiteur incolore, car dans ces cas aucune variation de la polarisation fondamentale ne doit se produire.

J'ai particulièrement étudié l'action de l'iodure de potassium sur la polarisation de fluorescence p d'une solution aqueuse étendue de fluorescéine. Cette polarisation croît régulièrement avec la teneur en iodure en même temps que décroît le rendement lumineux. Le tableau III donne les valeurs que j'ai obtenues pour p , ainsi que celles du rendement lumineux relatif $\frac{p}{p_0}$ déduites de mesures faites par Mlle S. Vitte, en fonction de la concentration c en grammes d'iodure de potassium par centimètre cube de solution.

TABLEAU III

c KI gr./cm ³	0	0,05	0,175	0,25	0,6	1
p	0,017	0,062	0,180	0,24	0,35	0,40
p/p_0	1	0,18	0,05	0,030	0,012	0,006

(¹) Cette vérification a pu être faite par E. Gaviola [3].

Fluorescence à longue durée des sels d'uranyle.

§ 59. Caractères de la photoluminescence des sels d'uranyle.

— Nous venons de voir que si certaines substances fluorescentes ont des durées moyennes d'émission voisines de la valeur prévue par l'électromagnétisme classique, d'autres, présentant des fluorescences non moins typiques, ont des durées d'émission beaucoup plus grandes. Il semble que l'on doive prolonger encore bien au delà des valeurs que nous avons données, le domaine de durée des fluorescences, et que notamment la photo-luminescence verte brillante des *sels d'uranyle* soit une véritable fluorescence simple de très longue durée.

La persistance d'émission de cette photoluminescence est comme on sait facilement observable avec les phosphoroscopes mécaniques, et peut être ainsi étudiée de façon directe. Ses caractères essentiels sont les suivants :

1° *L'intensité de la luminescence décroît exponentiellement en fonction du temps après la fin d'une excitation lumineuse.* — Cette loi, vérifiée de façon assez grossière par E. Becquerel, a été établie par S. J. Wawilow et W. L. Lewischin [10] et par R. Delorme et moi-même [17].

2° *La durée moyenne d'émission est comprise, pour les sels solides à luminescence brillante, entre un dix-millième et un millième de seconde.* Ici encore les valeurs très peu précises données par E. Becquerel ont été rectifiées par les auteurs précités.

3° *La durée moyenne d'émission n'augmente que peu et tend vers une limite quand on abaisse beaucoup la température* (observation qualitative de J. Becquerel, mesures de R. Delorme et F. Perrin [18]). La diminution de cette durée quand on élève la température accompagne toujours une diminution du rendement lumineux ; il n'y a jamais thermoluminescence.

4° *L'état solide n'a rien d'essentiel dans la grande durée*

d'émission de cette luminescence. J'ai trouvé en effet [13] que les solutions de sulfate d'uranyle dans l'acide sulfurique pur présentent, quoique tout à fait liquides, une luminescence brillante dont la persistance s'observe facilement au moyen d'un phosphoroscope ordinaire de E. Becquerel, et a une durée environ quatre fois moindre seulement que celle des cristaux de nitrate d'uranyle. Contrairement à ce qu'ont prétendu P. Pringsheim et E. Gaviola [5], il s'agit bien là de la luminescence principale de ces solutions, et non d'une faible phosphorescence suivant une fluorescence presque instantanée. S. J. Wawilow et W. L. Lewschin ont d'ailleurs confirmé l'existence de la fluorescence à longue durée et l'absence de fluorescence brève [10] (¹). Ils ont de plus déterminé la durée moyenne d'émission dans diverses conditions de température et de concentration et vérifié sa proportionnalité au rendement lumineux. La même vérification a été faite par R. Delorme dans le cas de la diminution de rendement lumineux due à l'introduction dans la solution de sulfate d'uranyle, de très petites quantités d'acide chlorhydrique agissant comme inhibiteur incolore.

L'ensemble de ces caractères ne me paraît laisser aucun doute sur la nature de la luminescence des sels d'uranyle : c'est une fluorescence typique, malgré sa persistance plus de dix mille fois plus grande que celles des fluorescences brèves des matières colorantes. Sa durée moyenne d'émission

(¹) Ces auteurs ont cru pouvoir affirmer qu'il devait être impossible d'observer la persistance d'émission d'une solution de sulfate d'uranyle au moyen d'un phosphoroscope ordinaire de Becquerel ; la durée moyenne d'émission de la solution considérée, est seulement la moitié de celle du verre d'urane, dont l'observation au moyen d'un tel phosphoroscope est classique ; il suffit donc de faire tourner l'appareil deux fois plus vite, ce qui est aisé, pour observer dans les mêmes conditions la persistance d'émission de la solution. La lueur observée ne résulte d'ailleurs pas d'une fluorescence secondaire, car la limite nette du faisceau excitateur se voit tout à fait bien.

doit être égale à la vie moyenne du radical UO_2 dans un état d'activation électronique, susceptible de retour à l'état normal par émission spontanée. Du point de vue ondulatoire, elle doit représenter la période d'amortissement des trains d'ondes associés à chaque émission élémentaire, qui auraient ainsi dans ce cas une centaine de kilomètres de longueur. Nous discuterons dans le prochain chapitre la possibilité théorique d'un amortissement aussi faible.

§ 60. Polarisation de la fluorescence des sels d'uranyle en milieu isotrope. — Vue la très grande durée de leur émission, on doit s'attendre à ce que les sels d'uranyle en solution dans un liquide, même assez visqueux, ne présentent aucune polarisation de fluorescence. C'est bien ce qui se constate dans tous les cas.

Mais une polarisation notable apparaît quand le sel d'uranyle se trouve dissout dans un solvant vitreux. Des données contradictoires se trouvent sur ce sujet dans la littérature. J'ai trouvé que le verre d'urane a une polarisation de fluorescence :

$$p = 0,11$$

pour une excitation en lumière bleue ($\lambda \sim 4\,800 \text{ \AA}$), et

$$p = 0,07$$

pour une excitation ultra-violette ($\lambda \sim 3\,800 \text{ \AA}$).

CHAPITRE VII

Discussion des résultats.

Applications en cinétique chimique.

§ 61. Valeurs des durées moyennes d'émission. — Lorsqu'on connaît le rendement lumineux ρ , on peut déduire de la valeur mesurée τ de la durée moyenne d'émission, celle de la vie moyenne maximum τ_0 des molécules activées, qui représente l'inverse de la probabilité de retour spontané à l'état normal par émission lumineuse. Dans le cas de la fluorescéine en solution dans l'eau ou la glycérine on trouve ainsi $\tau_0 = 0,5 \cdot 10^{-8}$ sec. environ. On obtient à peu près la même valeur pour l'érythrosine, et en général semble-t-il pour les diverses substances fluorescentes dérivées de la fluorescéine. La résorufine, dont le rendement lumineux n'est pas exactement connu, doit conduire encore à une valeur peu différente. Ainsi pour toutes ces matières colorantes les durées moyennes d'émission sont données approximativement (à moins de 10 o/o près sans doute) par la relation :

$$\tau = \rho \tau_0 \quad \text{avec} \quad \tau_0 = 0,5 \cdot 10^{-8} \text{ sec.}$$

E. Gaviola a été conduit à la même conclusion par sa méthode de mesure directe, pour les diverses substances qu'il a étudiées (éosines, rhodamines...), [3].

La valeur ainsi obtenue d'abord pour la vie moyenne maximum, $\tau_0 = 0,5 \cdot 10^{-8}$ sec., est bien de l'ordre de grandeur qu'avait prévu la théorie électromagnétique classique. Elle est pourtant nettement plus petite que la valeur théorique (environ $0,8 \cdot 10^{-8}$ sec.); un tel écart ne peut d'ailleurs sur-

prendre vu l'incertitude d'application du principe de correspondance.

Mais nous avons vu que la méthode des polarisations a mis en évidence des durées moyennes d'émission τ (et *a fortiori* des vies moyennes maximum τ_0) beaucoup plus longues pour certaines florescences. D'abord celle du sulfate de quinine, puis celle de l'anthracène, près de trente fois plus grande que la valeur théorique classique. Et nous avons vu que ces florescences paraissent relier les florescences brèves d'abord observées, à la fluorescence très longue des sels d'uranyle, pour laquelle la durée moyenne d'émission est supérieure à un dix-millième de seconde.

Des amortissements aussi faibles des trains d'ondes émis semblent tout à fait inexplicables par la théorie électromagnétique classique. Il est remarquable de constater qu'ils s'interprètent au contraire aisément en mécanique ondulatoire.

Dans les théories quantiques, la vie moyenne maximum τ_0 dans l'état excité est en effet déterminé par la condition

$$\varepsilon\tau_0 = h\nu,$$

ε représentant le pouvoir émissif, selon la théorie classique ⁽¹⁾, d'un oscillateur de fréquence ν et d'amplitude q . Mais cette amplitude, reliée essentiellement à l'énergie d'oscillation disponible en théorie classique, en est indépendante en mécanique ondulatoire. Ses composantes doivent être calculées par des formules de la forme :

$$q_x = \int x\psi_1\psi_2^* dx dy dz,$$

ψ_1 et ψ_2 représentant les fonctions de Schrödinger correspondant à l'état normal et à l'état excité considéré. Or on sait que l'amplitude ainsi associée à deux états quantiques peut

⁽¹⁾ Une théorie purement quantique de l'émission a pu être développée par DIRAC et FERMI; elle conduit au même résultat que l'application faite jusqu'ici du principe de correspondance.

être nulle, la transition entre ces états étant alors impossible par émission ou absorption de lumière (état excité métastable). Mais elle peut aussi être, dans certains cas, très petite sans être nulle, quelle que soit d'ailleurs la grandeur de l'énergie disponible; l'émission sera alors possible, mais se produira en un temps très long, et les trains d'ondes associés auront un amortissement très faible.

Ainsi la durée relativement très grande de la luminescence des sels d'uranyle n'a rien d'inadmissible pour une fluorescence véritable; c'est la plus longue actuellement connue, mais des durées presque aussi grandes ont été observées même dans le domaine très simple des résonances optiques par P. Soleillet [27].

Des états d'abord considérés comme tout à fait métastables semblent même en réalité avoir une probabilité très petite mais non rigoureusement nulle de transformation par émission spontanée. C'est ainsi que I. S. Bowen [1] a pu interpréter les raies caractéristiques des nébuleuses, comme dues au retour à l'état normal d'atomes d'azote et d'oxygène ionisés se trouvant dans des états presque métastables pour lesquels les vies moyennes maximum τ_0 seraient de l'ordre de une seconde.

L'induction moléculaire en cinétique chimique.

§ 62. *Catalyse négative en photochimie.* — Lorsqu'une réaction photochimique est associée à une fluorescence, les molécules qui réagissent sont prises parmi celles qui se trouvent dans l'état activé d'émission, atteint après toute absorption. La vitesse de la réaction doit donc être *pour une substance donnée*, proportionnelle à la vie moyenne des molécules activées, et par suite au rendement lumineux ρ de la fluorescence. Cette proportionnalité a été vérifiée, dans le cas de la diminution de pouvoir fluorescent par augmentation de con-

centration, pour la réaction du bleu de méthylène sur la glycérine (Jean Perrin et Mlle Choucroun [22]).

La désactivation induite des molécules par inhibiteurs incolores doit de même ralentir les réactions photochimiques. J'ai effectivement constaté que par exemple l'iodure de potassium catalyse négativement la décoloration par la lumière de l'éosine en solution dans la glycérine. Mais les mesures faites par M. Privault ont montré que cette catalyse négative est beaucoup plus forte que la décroissance du pouvoir fluorescent. J'ai trouvé l'explication de cet écart dans l'existence d'une faible phosphorescence des solutions d'éosine dans la glycérine (τ de l'ordre de 10^{-3} sec.), indiquant qu'une petite proportion des molécules activées par absorption, retombent dans un état métastable intermédiaire α , dans lequel elles gardent relativement très longtemps une grande énergie disponible. C'est à partir de cet état qu'une molécule doit le plus souvent réagir, et l'on constate bien en effet la proportionnalité entre la catalyse négative et la diminution de durée d'émission de la phosphorescence. La plus grande sensibilité des molécules dans l'état activé métastable α que dans l'état d'émission, vis-à-vis des corps désactivants, s'explique par la grande durée de cet état qui permet à la diffusion d'intervenir de façon importante.

Beaucoup de catalyses négatives en photochimie doivent s'expliquer par des mécanismes analogues.

§ 63. Catalyse négative dans les réactions par chaînes. Antioxygènes. — Aucun phénomène d'induction moléculaire ne doit pouvoir modifier de façon importante la vitesse d'une réaction purement thermique (activation préalable des molécules uniquement produite par l'énergie thermique) car la proportion de molécules activées est indépendante des mécanismes d'activation ou de désactivation qui interviennent.

Une forte catalyse négative dans une réaction thermique paraît seulement possible si l'activation des molécules est due

à la réaction elle-même, par suite d'un transfert direct d'énergie entre les molécules qui viennent de réagir et des molécules aptes à réagir, c'est-à-dire si la réaction est une *réaction par chaînes* (J. A. Christiansen et H. A. Kramers). Dans une telle réaction on conçoit aisément qu'un inhibiteur incolore de fluorescence, susceptible de désactiver les molécules les plus diverses, puisse raccourcir les chaînes ou même empêcher leur formation, et par suite produire un ralentissement considérable de la vitesse de réaction.

Le fait que les très nombreux composés reconnus par MM. Moureu et Dufraisse comme catalyseurs négatifs dans les réactions d'autoxydation (antioxygènes) soient précisément tous, comme je l'ai établi avec M. Privault, des inhibiteurs de fluorescence, semble dès lors l'argument le plus direct en faveur de l'hypothèse que les autoxydations sont des réactions par chaînes.

J'ai eu le très rare bonheur de faire ce travail au côté de mon père dans son laboratoire; en tant que disciple je tiens à exprimer ici ma profonde reconnaissance pour tout ce que je lui dois.

Je remercie d'autre part, M. A. Cotton pour l'intérêt bienveillant qu'il a toujours porté à mes recherches.

RÉSUMÉ

Ce mémoire commence par un exposé d'ensemble sur les caractères expérimentaux qui définissent les fluorescences et leur interprétation théorique (§§ 1-20).

La différence essentielle entre fluorescence et phosphorescence ne réside pas dans une plus ou moins grande persistance d'émission, car à ce point de vue une suite à peu près continue d'intermédiaires relie les fluorescences les plus brèves aux phosphorescences les plus longues.

Une fluorescence est essentiellement associée à un simple passage des molécules ayant absorbée la lumière incidente, par un état excité à partir duquel l'émission se produit par suite d'une instabilité interne ; et si cet état n'est pas directement atteint lors de l'absorption, les transformations intermédiaires doivent se produire presque instantanément et n'emprunter aucune énergie au milieu (amortissement rapide d'une oscillation mécanique produite en même temps que l'excitation électronique). La durée moyenne d'une fluorescence est donc la vie moyenne τ de molécules dans un état excité susceptible de transformation spontanée par émission ; elle est par suite au plus égale à l'inverse τ_0 du coefficient de probabilité instantanée de cette émission ; de façon précise on a, ρ désignant le rendement lumineux (en nombre de photons),

$$\tau = \rho \tau_0$$

et cette relation permet de caractériser une vraie fluorescence.

Si au contraire les molécules excitées passent, entre l'absorption et l'émission, par un état intermédiaire stable ou métastable, et ne peuvent plus alors atteindre l'état d'émis-

sion sans recevoir du milieu un certain incrément d'énergie, la luminescence est une phosphorescence, caractérisée par l'augmentation indéfinie de la durée d'émission aux basses températures.

Du point de vue ondulatoire nécessairement associé au point de vue quantique, la durée d'une fluorescence représente la constante d'amortissement des trains d'ondes élémentaires, tandis que la durée d'une phosphorescence n'a aucune signification fondamentale.

Le retour à l'état normal d'une molécule activée peut se produire non seulement par émission de lumière, mais aussi par interaction avec un autre système matériel et production d'énergie cinétique. Ces mécanismes interviennent en diminuant à la fois le rendement lumineux d'une fluorescence, et sa durée moyenne d'émission. Une molécule peut être ainsi désactivée par la présence dans son voisinage d'une molécule ordinaire de même espèce, ou plus généralement d'une molécule synchrone; cette désactivation induite par résonance doit être liée à la possibilité d'un transfert de l'énergie d'activation d'une molécule sur l'autre. J'ai montré qu'un autre genre de désactivation induite se présente dans l'inhibition des fluorescences par certaines substances incolores (iodures, phénols); les molécules de ces substances facilement oxydables et toutes douées de propriétés antioxygènes possèdent un électron peu lié, et les désactivations qu'elles produisent résultent sans doute d'un mécanisme tout à fait voisin des chocs de seconde espèce avec électron libre, imaginés par Klein et Rosseland (§§ 21-26).

La lumière réémise par les solutions fluorescentes est en général partiellement polarisée. L'étude cette polarisation prouve d'abord, avec plus de certitude que la seule expérience de Wiener, que l'excitation de la fluorescence est due à la seule action du champ électrique oscillant local de l'onde incidente. D'autre part les variations de la polarisation en fonction de la viscosité η du solvant permettent de calculer

la durée moyenne d'émission τ . En utilisant les lois exactes du mouvement brownien de rotation, j'ai montré que le taux de polarisation p de la lumière de fluorescence observée perpendiculairement au vecteur électrique d'une onde excitatrice polarisée a pour valeur.

$$p = p_0 \frac{1}{1 + \left(1 - \frac{1}{3} p_0\right) \frac{RT}{Vr_1} \tau},$$

V étant le volume total des N molécules d'une molécule-gramme du corps fluorescent dissous, et p_0 la valeur qu'aurait la polarisation si les molécules ne tournaient pas. Cette formule permet de déduire des mesures de polarisation de fluorescence pour une même substance dissoute dans divers solvants, les valeurs de la polarisation fondamentale p_0 et de la vie moyenne τ des molécules activées. Elle se vérifie en général de façon satisfaisante (§§ 27-60).

Les valeurs des durées moyennes d'émission ainsi obtenues sont pour la plupart des matières colorantes brillamment fluorescentes de l'ordre de $0,5 \cdot 10^{-8}$ sec., en accord assez satisfaisant avec l'évaluation déduite de la théorie électro-magnétique classique. Mais j'ai trouvé que certaines substances fluorescentes présentent des durées d'émission beaucoup plus grandes ($25 \cdot 10^{-8}$ pour l'anthracène). J'ai d'autre part donné de nouvelles raisons d'admettre que la luminescence encore bien plus longue des sels d'uranyle est aussi une fluorescence simple, et indiqué comment de telles durées d'émission lumineuse élémentaire, très supérieures à celles prévues par la théorie classique, peuvent s'interpréter aisément en mécanique ondulatoire (§§ 61-62).

Enfin je résume dans un dernier paragraphe les explications que j'ai pu déduire de mes recherches sur la fluorescence, de certains phénomènes de cinétique chimique, notamment de certaines catalyses négatives dans les réactions photochimiques et dans les réactions par chaînes (autoxydations).

INDEX BIBLIOGRAPHIQUE

1. BOWEN I. S. — *Proc. nat. Ac. Sc.*, 14, p. 30, 1928.
2. GAVIOLA E. — *Zeit. f. Phys.*, 35, p. 748, 1926.
3. GAVIOLA E. — *Zeit. f. Phys.*, 42, p. 853 et p. 862, 1927.
4. GAVIOLA E. et PRINGSHEIM P. — *Zeit. f. Phys.*, 24, p. 24, 1924.
5. GAVIOLA E. et PRINGSHEIM P. — *Zeit. f. Phys.*, 24, p. 384, 1927.
6. LEVAILLANT R. — *C. R.*, 177, p. 398, 1923.
7. LEWSCHIN W. L. — *Zeit. f. Phys.*, 26, p. 274, 1924.
8. LEWSCHIN W. L. — *Zeit. f. Phys.*, 32, p. 307, 1925.
9. LEWSCHIN W. L. et WAWILOW S. J. — *Zeit. f. Phys.*, 16, p. 135, 1925.
10. LEWSCHIN W. L. et WAWILOW S. J. — *Zeit. f. Phys.*, 48, p. 397, 1923.
11. MARINESCO N. — *J. Chim. Phys.*, pp. 572 et 593, 1927.
12. PERRIN F. — *C. R.*, 180, p. 581, 1925.
13. PERRIN F. — *C. R.*, 182, p. 929, 1926.
14. PERRIN F. — *J. de phys.*, 7, p. 390, 1926.
15. PERRIN F. — *C. R.*, 184, p. 1121, 1927.
16. PERRIN F. — *Ann. Ec. Nor. sup.*, 45, p. 1, 1928.
17. PERRIN F. et DELORME R. — *C. R.*, 186, p. 428, 1928.
18. PERRIN F. et DELORME R. — *J. de Phys.*, 1929.
19. PERRIN J. — *Ann. Phys.*, 10, p. 133, 1918; *C. R.*, 177, p. 612, 1923.
20. PERRIN J. — *Inst. Solvay*, p. 322, 1925.
21. PERRIN J. — *C. R.*, 184, p. 1097, 1927.
22. PERRIN J. et Mlle CHOUCROUN. — *C. R.*, 183, p. 329, 1926.
23. PINNOW. — *J. f. prak. Chem.*, 174, p. 265, 1902.
24. PRINGSHEIM P. et WAWILOW S. J. — *Zeit. f. Phys.*, 37, p. 705, 1926.
25. PRIVAULT M. — *C. R.*, 184, p. 1120, 1927.
26. SOLEILLET P. — *Thèse Ann. de Phys.*, 1929.
27. SOLEILLET P. — *C. R.*, 187, p. 723, 1928.
28. SZCZENIOWSKI S. — *Tr. Inst. phys.*, Varsovie, 28, 1927.
29. VAN HEEL A. C. S. — *Com. Phys. lab. Leyden*, Supp. 55, nos 169-180.
30. WAWILOW S. J. — *Zeit. f. Phys.*, 22, p. 266, 1924.
31. WEIGERT F. — *Verh. d. D. Phys. Ges.*, 23, p. 100, 1920.
32. WOOD R. W. — *Proc. Roy. Soc.*, 99, p. 362, 1921.

Une bibliographie complète des mémoires sur la fluorescence parus jusqu'en août 1927 se trouve dans le livre de P. Pringsheim : *Fluorescenz und Phosphorescenz* (3^e Auf.) J. Springer, 1928.

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Les vérifications du principe de Nernst

VU ET APPROUVÉ :

Paris, juillet 1929.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

CH. MAURAIN.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

S. CHARLÉTY.

